ÜBER 2,3-DEHYDRO-1,5-BENZODIOXEPIN, EIN CYCLISCHES SIEBENRING-ALLEN

vorgelegt von
Bernd Büttner
aus Nürnberg

Dissbui Erlangen
1987

UNIV.
LANDES
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538114_0001

ÜBER 2,3-DEHYDRO-1,5-BENZODIOXEPIN, EIN CYCLISCHES SIEBENRING-ALLEN

Den naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Bernd Büttner
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Dezember 1987

Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr. G. Nollau
Erstberichterstatter:	Professor Dr. H. Hofmann
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. R. W. Saalfrank

Herzlich danken möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Hofmann, dessen großes Interesse am Fortgang der Arbeit in vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen Ausdruck fand.

Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin meinen Kollegen im Labor und im Arbeitskreis für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima sowie allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung

1.1. Thematik und Zielsetzung 1
1.2. Die Synthese gespannter, nicht isolierbarer Cycloallene 6
1.3. Der Nachweis cyclischer Intermediate 8
1.3.1. Direkte Beobachtung 8
1.3.2. Kinetische Stabilisierung 11
1.3.3. Abfangreaktionen 12
1.3.4. Kokurrenzversuche 14
1.4. Beispiele für das Auftreten cyclischer Heteroallene und heterocyclischer Allene 18

2. Präparativer Teil

2.1. Synthese der Ausgangsmaterialien 26
2.2. Umsetzungen von 2,3-Dibrom-2H-1,5-benzodioxepin mit Nukleophilen 35
2.2.1. Akzeptorsubstituierte 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine 35
2.2.2. Donorsubstituierte 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine 42
2.3. Synthese und Abfangreaktionen des in Substanz nicht faßbaren Siebenring-Allens, 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 54
2.3.1. Reaktionen mit cyclischen stickstofffreien Dienen 54
2.3.2. Reaktionen mit Pyrrolen 66
2.3.3. Reaktionen mit offenkettigen Dienen 75
2.4. Synthese und Abfangreaktion des in Substanz nicht faßbaren Siebenring-Allens, 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin 80

2.5. Versuche zum Nachweis donorsubstituierter 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepine 86

3. Der kinetische Nachweis von 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril

3.1. Aussagen aus den Abfangversuchen 92
3.2. Physikalisch chemische Grundlagen 96
3.3. Auswahl geeigneter Systeme 99
3.3.1. Allgemeine Voraussetzungen 99
3.3.2. Cyclopentadien und 2,5-Dimethylfuran als Konkurrenzpartner 100
3.3.2.1. rechnerische Ermittlung der Konkurrenzkonstanten 102
3.3.2.2. graphische Auswertung 104
3.3.3. 2,5-Dimethylfuran und Furan als Konkurrenzpartner 107
3.3.3.1. rechnerische Ermittlung der Konkurrenzkonstanten 108
3.3.3.2. graphische Auswertung 109
3.4. Aussagen aus den ermittelten Konkurrenzkonstanten 112
3.4.1. Die Struktur der Zwischenstufe 112
3.4.2. Die Reaktivität der Zwischenstufe 112

4. MNDO-Berechnungen am 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin und an verwandten Systemen

4.1. Die Geometrie ringgespannter Allene 115
4.1.1. Erwartete Verzerrungen 115
4.1.2. Rechenergebnisse 117
4.2. Alkin, Allen und Cyclopropyliden im Vergleich 121

5. Zusammenfassung 125

6. Experimenteller Teil

6.1. Vorbemerkungen 131
6.2. Synthese der Ausgangsmaterialien 132
6.3. Darstellung substituierter 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine 134
6.4. Isomerisierungen des 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitrils 138
6.5. Abfangreaktionen des 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitrils 140
6.5.1. Cycloaddukte mit stickstofffreien 1,3-Dienen 140
6.5.2. Reaktionen mit Pyrrolen 143
6.6. Abfangreaktion des 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepins 145
6.7. Abfangreaktion des 2-Methoxy-2,3-dehydro-1,5-benzodioxepins 146
6.8. Konkurrenzexperimente 147
6.8.1. 2,5-Dimethylfuran und Cyclopentadien als Konkurrenzpartner 147
6.8.2. Furan und 2,5-Dimethylfuran als Konkurrenzpartner 147

7. Anhang

7.1. Wertetabellen 149
7.2. Fehlerrechnung 153
7.3. MNDO-Daten 155

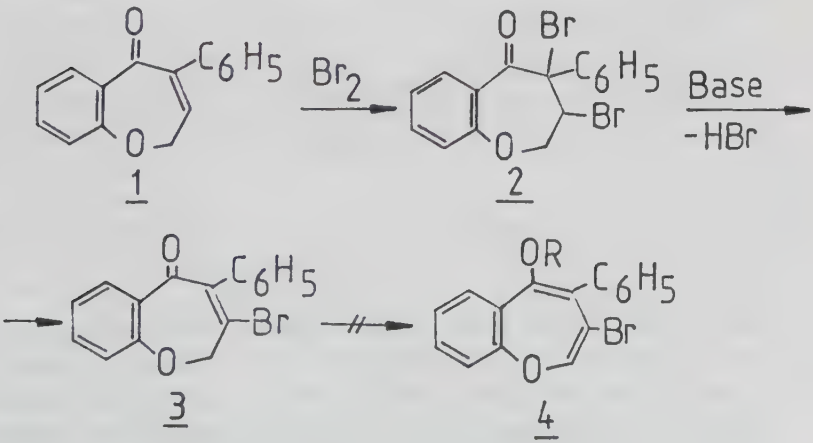
8. Literaturverzeichnis 168

1. EINLEITUNG

1.1. Thematik und Zielsetzung

Die Stabilität von 1-Benzoxepinen ist in hohem Maß von der Art der Substituenten am Heterocyclus abhängig [1-4]. Während π-Donoren in 3,5-Stellung die Umlagerung in die entsprechenden α-Naphthole begünstigen, sind die entsprechend akzeptorsubstituierten Verbindungen thermisch erheblich stabiler. Beispielsweise ist ein cyansubstituiertes Derivat bis über +200°C beständig, obwohl das Anion des 3-Hydroxy-4-phenyl-1-benzoxepins bereits oberhalb von -100°C in ein α-Naphtholat umlagert [5].

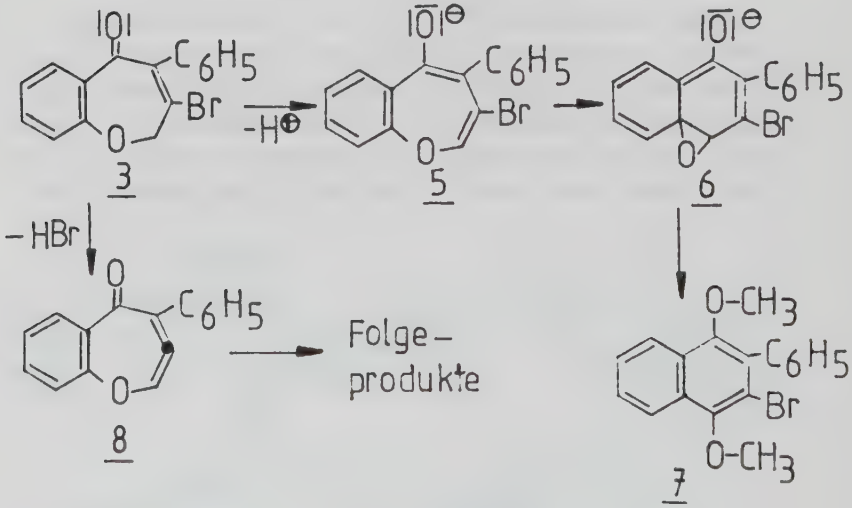
Bei der Untersuchung dieser Substituenteneinflüsse wurde im Arbeitskreis von H. Hofmann auch die Synthese eines 5-Methoxy- bzw. 5-Acetoxy-3-brom-4-phenyl-1-benzoxepins 4 versucht [6]. Hierzu wurde die 2,5-Dihydrovorstufe 1 bromiert. Bei der anschließenden Dehydrobromierung von 2 zu 3 traten dann allerdings unerwartete Schwierigkeiten auf.



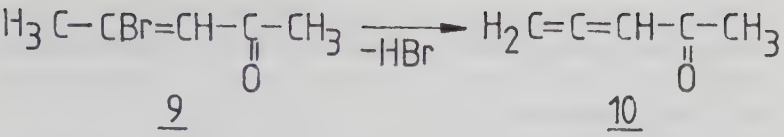
2 ließ sich mit DBN (1.5-Diazabicyclo [4.3.0] non-5-en) nur bis zu einem Umsatz von ca. 60% in 3 überführen; wei-

terer Zusatz von Base führte unter Zerstörung des gesamten Ausgangsmaterials nur zu teerigen Produkten. Weiterhin war es nicht möglich, 3 durch baseninduzierte Enolderivatisierung zu 4 umzusetzen.

Die Ursache hierfür konnte aber nicht das Auftreten einer durch Deprotonierung am C-2 gebildeten Zwischenstufe 5 sein, denn von vergleichbaren Systemen ist bekannt, daß Anionen vom Typ 5 glatt und in hoher Ausbeute über ein Arenoxid in Naphthalinderivate übergeführt werden können [6]. Eine Bildung von 7 wurde jedoch selbst bei gezielten Versuchen ausgehend von 3 nie beobachtet.

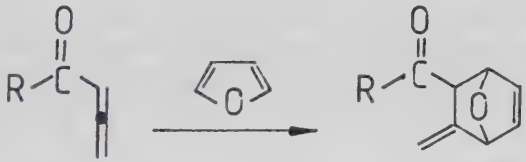


Einen alternativen Reaktionsmechanismus stellt die Eliminierung von Bromwasserstoff aus 3 unter Bildung des instabilen Cycloallens 8 dar. Das Auftreten des Allenons 8 wäre durchaus nicht ungewöhnlich, zumal von dem ähnlich gebauten, offenkettigen α,β-ungesättigten Keton 9 bekannt ist, daß dieses bereits bei Raumtemperatur mit Triethylamin in 75-80 proz. Ausbeute das Allenon 10 bildet [7].



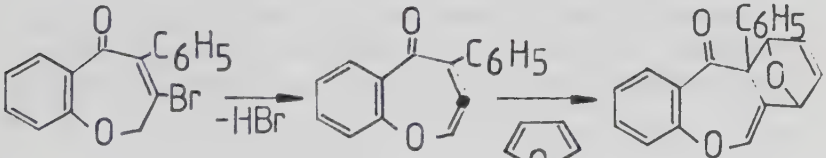
9 10

Auf dieser Grundlage versuchte nun G. Löw [8] Beweise für das Auftreten von 8 zu sammeln. Er stützte sich hierbei unter anderem auf die Untersuchungen von M. Bertrand und Mitarbeiter [9], die das Allenon 11 mit Furan zum Addukt 12 umsetzten. Wie bei anderen akzeptorsubstituierten Allenen reagierte auch hier das Dien sehr selektiv mit der elektronenarmen Doppelbindung in 11 zu 12 [10].



11 12

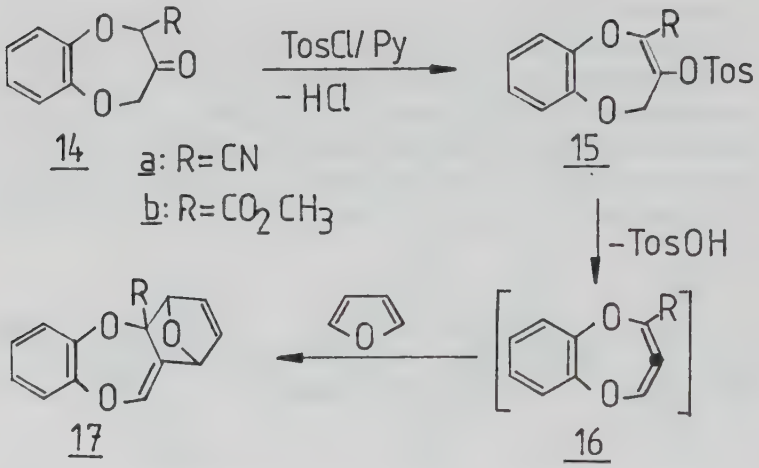
Wurde analog dazu 3 mit Furan und Triethylamin im Einschlußrohr auf 80°C erhitzt, so ließ sich in ca. 30 proz. Ausbeute ein farbloses Produkt 13 isolieren, welches als Abfangprodukt von 8 angesehen werden kann.



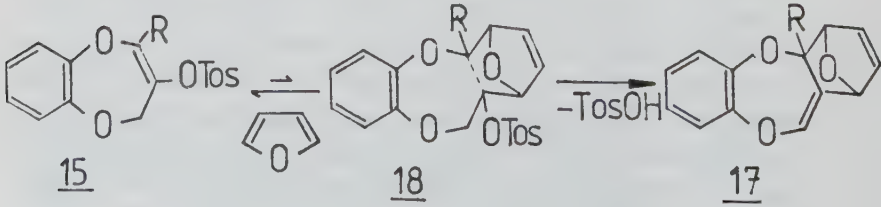
3 8 13

Aufgrund der aufwendigen Synthese war 3 jedoch für weitere Untersuchungen wenig geeignet. Hierfür wurde daher das leichter zugängliche 1,5-Benzodioxepin-System [11-13] gewählt, da es mit 3 durchaus vergleichbar ist. Die Akzeptoreigenschaft der Carbonylgruppe in 3 wird jetzt von

einer Cyano- oder Esterfunktion in 15 übernommen, und der Phenylsubstituent am C-4 von 3 wird durch die Ph-O-Funktion in 15 repräsentiert.



Durch Enoltosylierung von 14 und Eliminierung von p-Toluolsulfonsäure aus 15 in Anwesenheit von Furan als Abfangreagenz konnte G. Löw Produkte isolieren, deren analytische und spektroskopische Daten in Einklang mit den Strukturen 17a und 17b stehen [14]. Die Bildung eines intermediär auftretenden Allens 16 wurde vor allem dadurch wahrscheinlich gemacht, daß 15 mit Furan allein ohne Basenzusatz keine nachweisbaren Mengen eines Additionsproduktes 18 lieferte.



Als direkter Beweis für die Existenz eines heterocyclischen Allens 16 können diese Versuche aber nicht gewertet werden,

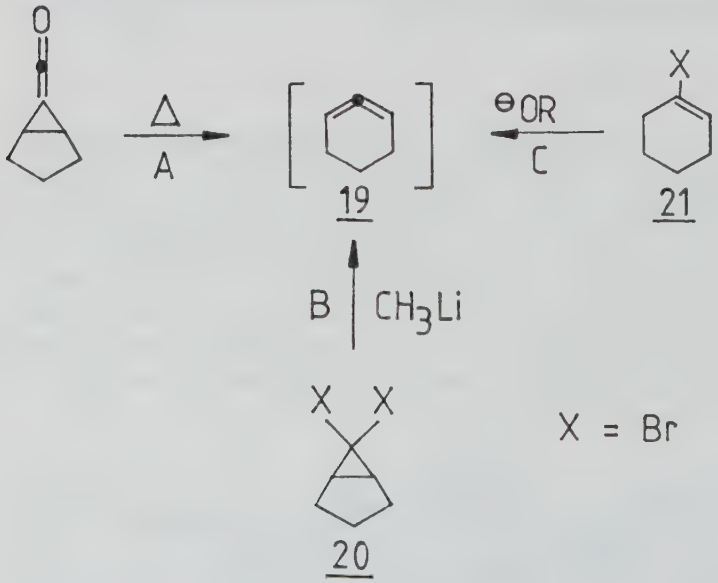
denn für die Bildung von 17 sind durchaus Reaktionsmechanismen denkbar, die das Auftreten von 16 nicht erforderlich machen.
Beispielsweise könnte 15 bei Anwesenheit von Furan in einem Gleichgewicht mit 18 vorliegen, welches zu 95% auf der Seite der Edukte liegt und erst bei Anwesenheit einer Base durch irreversible Eliminierung von p-Toluolsulfonsäure aus 18 auf die Seite der Produkte 17 verschoben wird.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher festzustellen, ob bei der Bildung der Addukte 17 tatsächlich ein heterocyclisches Allen vom Typ 16 auftritt. Da weiterhin bisher ausschließlich Furan als Abfangreagenz verwendet worden war, sollte die Reaktivität des als Zwischenstufe angenommenen Siebenring-Allens 16 sowohl gegenüber unterschiedlichen Dienen, als auch in Abhängigkeit des Substituenten R untersucht werden.

1.2. Die Synthese gespannter, nicht isolierbarer Cycloallene

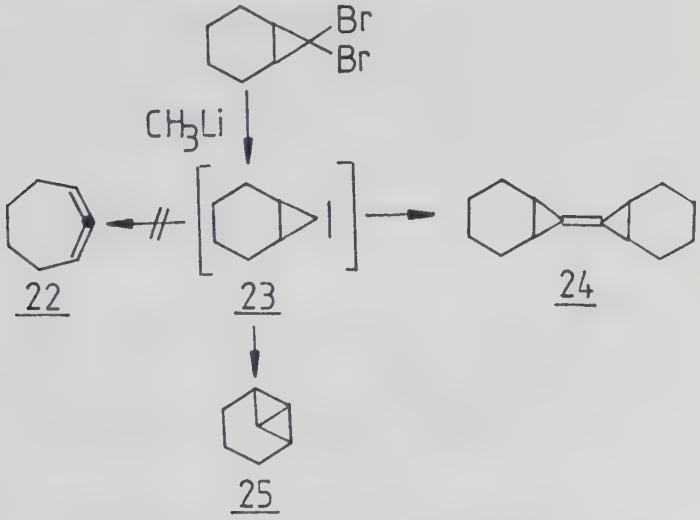
Die Stabilität cyclischer Allene ist sehr stark von der Ringgröße abhängig. Das kleinste, durch zahlreiche Abfangreaktionen [15-18] und neuerdings auch durch direkte spektroskopische Beobachtung in Argon-Matrix [19-20] nachgewiesene, unsubstituierte Cycloallen ist das 1,2-Cyclohexadien. Das erste isolierbare Homologe ist hingegen das 1,2-Cyclononadien [21,22].

Für die vorliegende Arbeit waren daher Publikationen über normalerweise nicht isolierbare [23] 6-, 7- und 8-Ring-Allene von besonderem Interesse. Betrachtet man sich die Darstellungsmethoden dieser Intermediate, so gibt es im wesentlichen drei Verfahren, die beispielsweise bei der Synthese des 1,2-Cyclohexadiens 19 angewandt wurden [24].



Der in dieser Arbeit nicht beschrittene Weg der direkten Beobachtung wird z.B. durch die Methode A eröffnet. Auf diese Darstellungsmethode, die zugleich als Nachweismethode für das Intermediat geeignet ist, wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Für Reaktionen in Lösung sind die Wege B und C geeignet. Hiervon ist die Doering-Moore-Skattebøl-Methode (DMS-Methode) [25-27] am bekanntesten. Sie hat sich in den letzten zwanzig Jahren zu dem am breitesten anwendbaren Verfahren entwickelt. In einer typischen Vorschrift wird ein geminales Dibromcyclopropan 20 (X = Br) mit Methyllithium in Diethylether umgesetzt. Das intermediär auftretende Cyclopropyliden lagert dann zum Allen um. Die Umlagerungstendenz ist im allgemeinen so groß, daß Nebenprodukte der Carbenzwischenstufe nur in untergeordnetem Maß auftreten.
Die dritte wichtige Methode ist die der baseninduzierten Eliminierung von Halogenwasserstoff aus cyclischen 1-Halogenalkenen 21. Diese erfolgt in den meisten Fällen mit Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid oder Tetrahydrofuran.
Allerdings sind auch Ausnahmen vom erwarteten Reaktionsverhalten bekannt. 1,2-Cycloheptadien 22 läßt sich zum Beispiel nicht auf dem Weg B herstellen.



Das Cyclopropyliden 23 lagert nicht um sondern liefert stattdessen ein Carbendimeres 24 sowie das Insertionsprodukt 25 [26,28].

1.3. Der Nachweis cyclischer Intermediate

1.3.1. Direkte Beobachtung

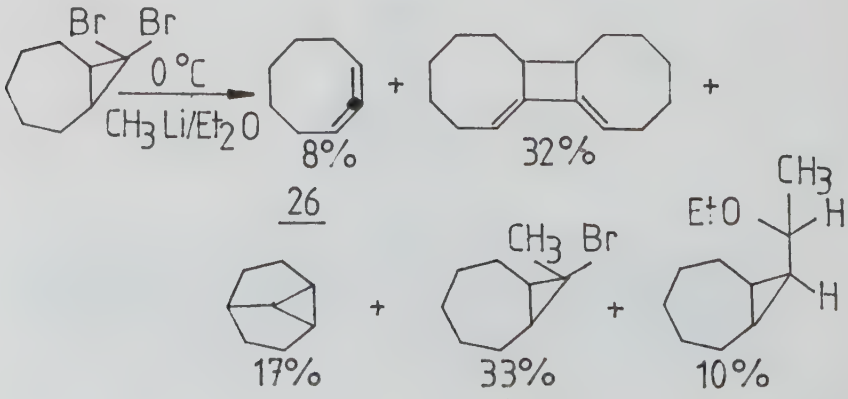
Der zweifelsfreie Nachweis von Intermediaten ist sicherlich durch die direkte spektroskopische Beobachtung gegeben. Allene zeigen im IR-Spektrum eine typische Absorption der Kumulenbindung, und alle mir bekannten direkten Nachweise beruhen auf der Messung dieser Größe. Die mit abnehmender Ringgliederzahl stark zunehmende Ringspannung spiegelt sich hierbei in einer Verschiebung der IR-Banden zu kleineren Wellenzahlen wider [23,29].

IR-Banden einiger cyclischer Allene

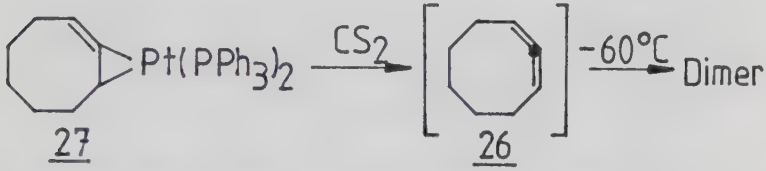
Ringgliederzahl	11	10	9	8*)
ν (cm^{-1})	1980	1962	1957	1942

*) 1-tert-butyl-substituiert

E. T. Marquis und P. D. Gardner [30] gelang es erstmals, 1,2-Cyclooctadien 26 spektroskopisch nachzuweisen. Das nach der DMS-Methode hergestellte Intermediat zeigte anhand der Produktverteilung, daß neben dem Allen auch Substitutions- und Carbenfolgeprodukte in beträchtlichem Maß entstanden waren.

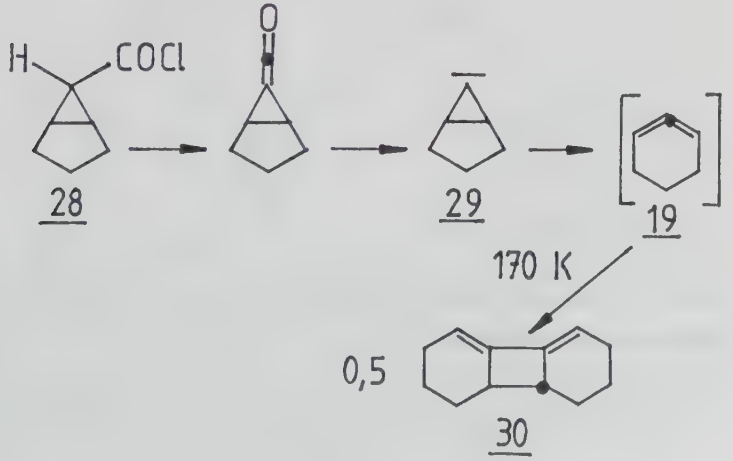


Die Autoren konnten jedoch das IR-Spektrum des Rohproduktes dieser Synthese vermessen und beobachteten eine Allenbande bei 1961 cm^{-1} (5,1μ), die rasch zugunsten der Absorption der konjugierten Doppelbindung im Allendimeren (bei 1653 cm^{-1}, 6,05μ) abnahm.
Auch J. P. Visser und J. E. Ramakers [18] befaßten sich mit dem Nachweis von 26 und stellten fest, daß dieses Allen bis -60°C stabil war und oberhalb dieser Temperatur dimerisierte. Das Intermediat setzten sie dabei auf elegante Weise aus der platinorganischen Verbindung 27 mit Schwefelkohlenstoff frei.



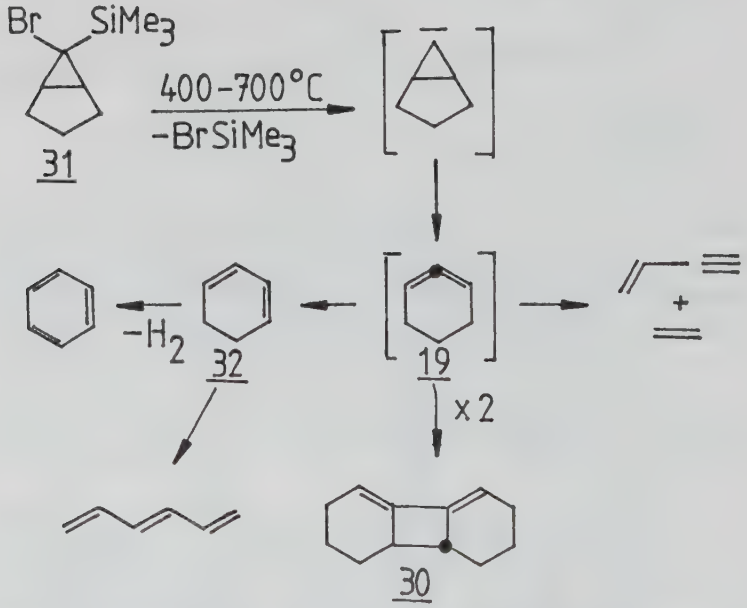
27 26

Der direkte Nachweis von 1,2-Cyclohexadien 19 gelang erstmals C. Wentrup und Mitarbeiter [19]. Sie pyrolysierten das Säurechlorid 28 im Vakuum bei 800°C und konnten über das Cyclopropyliden 29 das bisher kleinste Cycloallen erzeugen und in einer Argon-Matrix bei 11 K nachweisen.



28 29 19 30

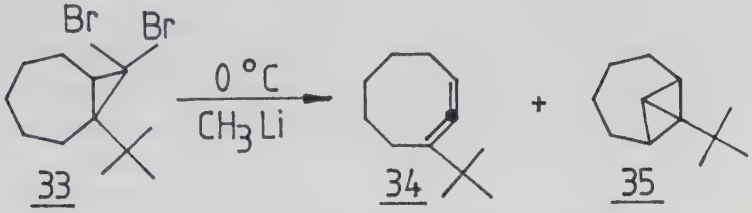
19 zeigte im IR-Spektrum eine starke und scharfe Absorption bei 1886 cm^{-1} und wurde auch anhand des Massenspektrums identifiziert. 19 ist bis 170 K stabil. Oberhalb dieser Temperatur dimerisiert es zu 30.
Neueste Untersuchungen wurden von A. Runge und W. Sander [20] durchgeführt. Die Vakuumblitzpyrolyse von 31 lieferte in einer Argon-Matrix bei 10 K ein kompliziertes IR-Spektrum, das unter anderem eine Bande bei 1829 cm^{-1} enthielt. Die Autoren glauben, daß diese Absorption zu einem Allen 19 gehören könnte. Das Reaktionsschema sieht folgendermaßen aus:



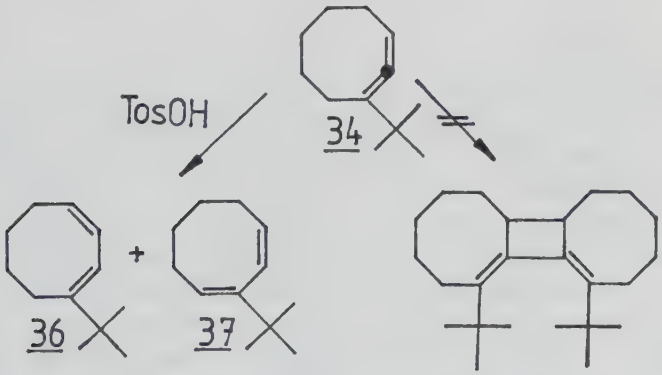
Demnach zerfällt 19 unter Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Ethylen und 1,3-Butenin, dimerisiert zu 30 oder dehydriert nach 1,3 H-Verschiebung zu Benzol. 32 kann weiterhin noch zu 1,3,5-Hexatrien umlagern.

1.3.2. Kinetische Stabilisierung

Die Leistungsfähigkeit des Konzeptes der kinetischen Stabilisierung von Zwischenstufen wird am 1-tert-Butyl-1,2-cyclooctadien deutlich. Bei der von J. D. Price und R. P. Johnson [23] kürzlich publizierten Synthese verwenden die Autoren wiederum die DMS-Methode der Ringerweiterung eines aus 33 intermediär erzeugten Cyclopropylidens zum Allen 34.



In untergeordnetem Maß wurde auch das Insertionsprodukt 35 identifiziert. 34 stellt das erste stabile homocyclische Achtring-Allen dar. Im Gegensatz zum unsubstituierten Grundkörper [18,30,31] dimerisiert 34 nicht.

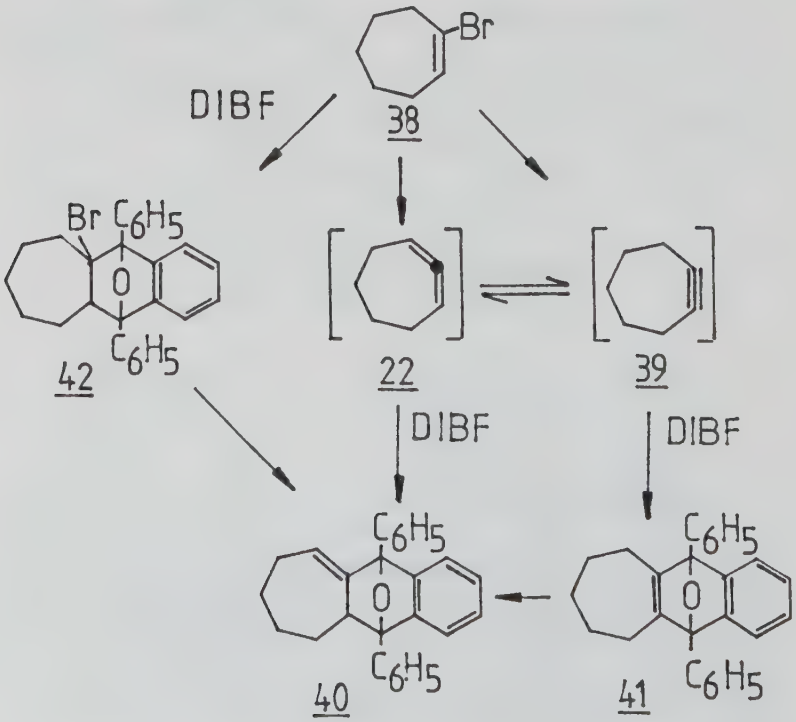


Die voluminöse tert-Butylgruppe ist offensichtlich in der Lage, den für eine Dimerisierung notwendigen Mindestabstand zweier Moleküle 34 zu verhindern. Die hohe Reaktivität von 34 gegenüber kleinen Elektrophilen zeigt die Isomerisierung zu den konjugierten Dienen 36 und 37. Mit p-Toluolsulfon-

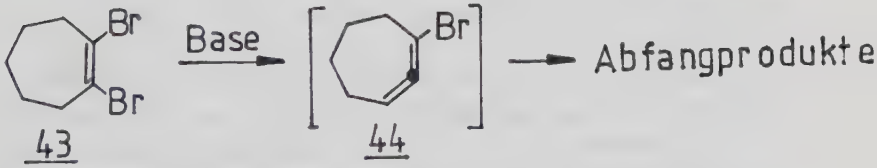
säure erfolgt sie bei 25°C in kurzer Zeit, obwohl das 1,2-Cyclononadien unter gleichen Bedingungen stabil bleibt.

1.3.3. Abfangreaktionen

Der glaubhafte Nachweis einer reaktiven Zwischenstufe kann durch Abfangreaktionen nur dann erbracht werden, wenn alle Reaktionswege ohne Beteiligung des Intermediats eindeutig ausgeschlossen werden können. Daß dies in der Praxis kaum möglich ist, zeigen die anfänglichen Untersuchungen zum Existenzbeweis des 1,2-Cycloheptadiens.

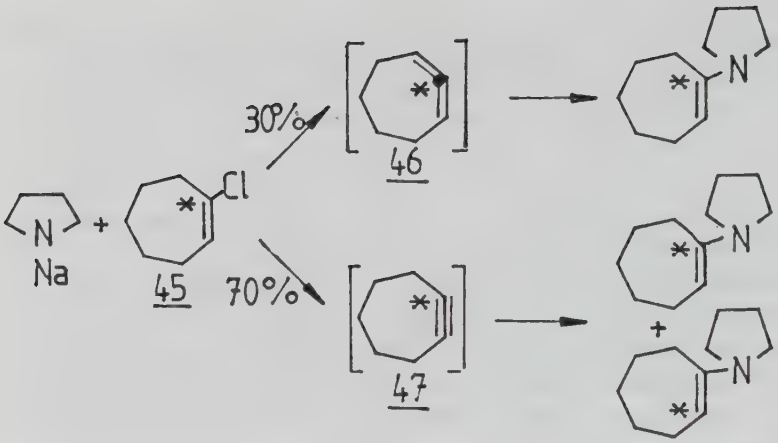


Erste Vermutungen über die mögliche Existenz eines Siebenring-Allens [32] veranlaßten G. Wittig und Mitarbeiter [33] zu einer Studie über Abfangreaktionen dieser Zwischenstufe mit Diphenylisobenzofuran (DIBF). Die Behandlung von 38 mit Kalium-tert-butylat führte so zu einem Produkt der Struktur 40. Die Autoren vermuteten zwar die intermediäre Bildung von 22, konnten aber den alternativen Weg über das Cycloalkin 39 zunächst nicht ausschließen.
Immerhin ist die basenkatalysierte Isomerisierung von cyclischen Acetylenen zu Allenen wohl bekannt [34], und außerdem könnte 39 auch über ein Primäraddukt 41 das isolierte 40 bilden. Daher führten sie die analoge Reaktion auch mit der Dibromverbindung 43 durch, die nicht in der Lage sein sollte, unter Eliminierung von Bromwasserstoff ein Cycloalkin zu bilden.



43 44

Auch hier konnten die isolierten Abfangprodukte mit dem Auftreten des Cycloallens 44 erklärt werden.
Durch diese Experimente wurde die Existenz von 1,2-Cycloheptadien aber nicht bewiesen, sondern lediglich wahrscheinlich gemacht, denn für die Bildung von 40 könnte man sich auch eine primäre Addition von DIBF an das Alken 38 und nachfolgende Eliminierung von Bromwasserstoff vorstellen. Dieser Reaktionsweg mag zwar wenig wahrscheinlich sein, und wird von den Autoren auch nicht diskutiert, obwohl er weder das Auftreten eines Allens 22, noch eines Alkins 39 erforderlich macht.
Im übrigen konnten A. T. Bottini und Mitarbeiter [35] durch Experimente mit 1-^{14}C-markiertem 1-Chlor-cyclohepten 45 zeigen, daß vermutlich sowohl das Cycloallen 46 als auch das Cycloalkin 47 gebildet werden.

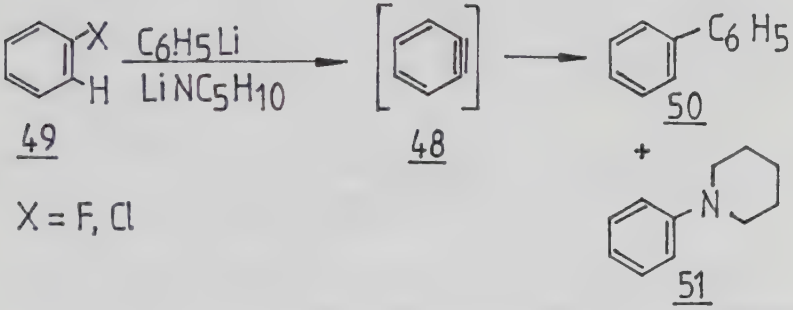


Das anhand der Produktzusammensetzung zurückrechenbare Verhältnis von Alkin zu Allen sollte nach Meinung der Autoren aber sehr vorsichtig bewertet werden.

1.3.4. Konkurrenzversuche

Im Gegensatz zur direkten Beobachtung haben kinetische Methoden den Vorteil, eine reaktive Zwischenstufe zweifelsfrei nachweisen zu können, ohne sie auf irgendeine Art und Weise in ihrer Reaktivität zu beeinflussen. Kinetische Methoden, insbesondere Konkurrenzversuche, lassen sich im allgemeinen mit geringem apparativen Aufwand durchführen und erlauben neben dem Nachweis eines Intermediats auch Aussagen über dessen Reaktivität.
So konnten A. T. Bottini und L. L. Hilton, auf Konkurrenzversuche am 1,2-Cyclohexadien aufbauend [15], auch die Reaktivität des oben erwähnten 1,2-Cycloheptadiens 22 durch Messung relativer Geschwindigkeitskonstanten bestimmen [36]. Für Cyclopentadien, Styrol und 2,3-Dimethylbutadien erhielten sie ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von

20 : 7,5 : 1. Dies bedeutet, daß 22 eine auswahlfähige Zwischenstufe darstellt, die mit dem bereits vorgebildeten cisoiden Diensystem des Cyclopentadiens zwanzigmal schneller reagiert als mit dem konformativ erheblich beweglicheren 2,3-Dimethylbutadien.
R. Huisgen und Mitarbeiter [37] stützten sich beim Nachweis des Arins 48 ebenfalls auf Konkurrenzversuche.



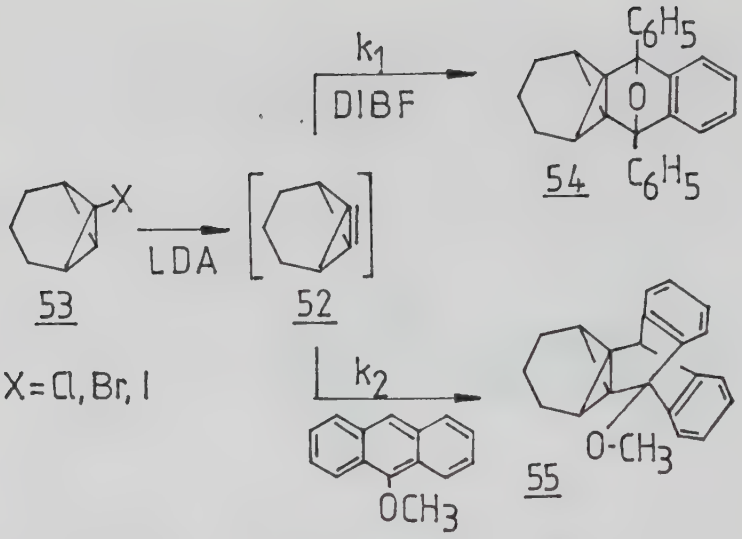
49 X = F, Cl

48

50 + 51

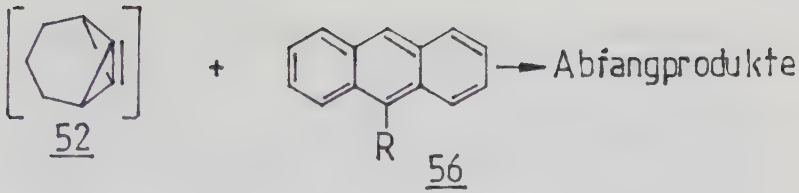
Unabhängig davon, ob als Ausgangsmaterial Fluor- oder Chlorbenzol eingesetzt wurde, erhielten die Autoren eine Konkurrenzkonstante (vgl. Kap. 3) von 4,4. Dadurch bewiesen sie die Halogenfreiheit der gebildeten Zwischenstufe. Die erforderlichen stark basischen Reaktionsbedingungen, sowie die Struktur der Reaktionsprodukte 50 und 51 ließen an der Existenz von 48 dann keinen Zweifel mehr aufkommen.

Vor kurzer Zeit berichteten G. Szeimies und Mitarbeiter [38] vom Existenzbeweis des Tricyclo $[4.1.0.0^{2,7}]$hept-1(7)-ens 52 durch Diels-Alder-Abfangreaktionen und Konkurrenzversuche.



Sie stellten fest, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 für die Bildung von 54 und 55 aus 53 in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid (LDA) unabhängig von der Abgangsgruppe X des Ausgangsmaterials war. Dadurch konnten sie die Existenz des Brückenkopfolefins 52 glaubhaft nachweisen.

Durch weiterführende Konkurrenzversuche gelang es den Autoren, den elektrophilen Charakter von 52 aufzuzeigen. Dazu setzten sie 52 mit einem Gemisch von in 9-Stellung substituierten Anthracenen 56 mit unterschiedlichem R um und kamen zu folgendem Ergebnis:

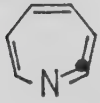


R	OCH_3	CH_3	H	Cl
k_{rel}	2,1	2,0	1,0	0,19

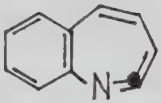
Die relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} (bezogen auf Anthracen: R = H) zeigen, daß 52 bevorzugt mit elektronenreichen Anthracenen 56 reagiert.

1.4. Beispiele für das Auftreten cyclischer Heteroallene und heterocyclischer Allene

Die meisten bisher nachgewiesenen oder vermuteten heterocyclischen Allene sind Stickstoffheterocyclen. 1-Azacycloallene enthalten hierbei das Heteroatom als Teil der Alleneinheit. Hier sind sowohl der Grundkörper 57 [39], als auch ein benzoanellierter Vertreter 58 [40] bekannt, die durch Photolyse aus Phenyl- bzw. Naphthylazid dargestellt und in einer Argon-Matrix IR-spektroskopisch vermessen wurden.

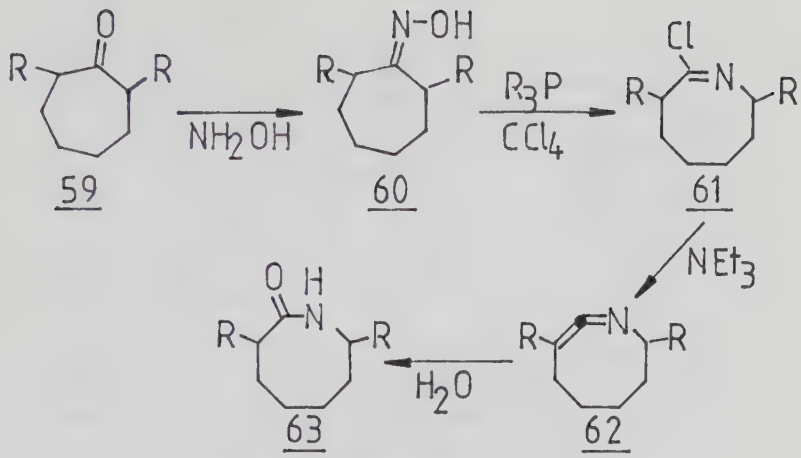


57



58

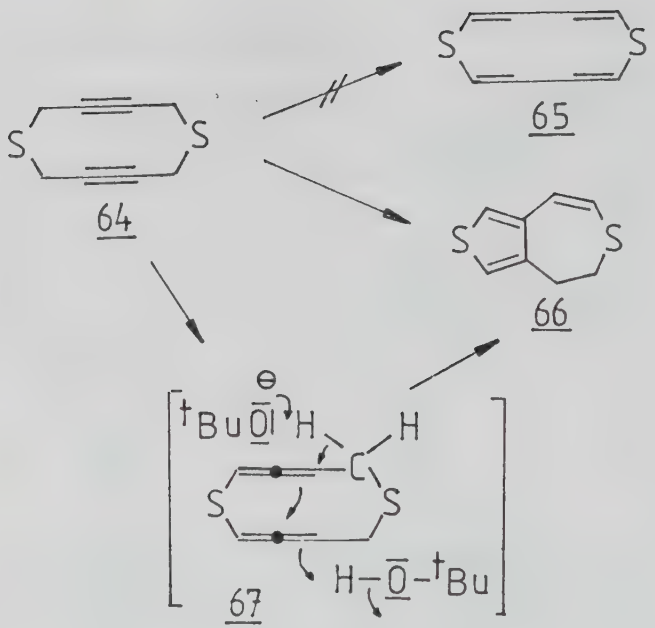
Ein isolierbares 1-Azacycloocta-1,2-dien synthetisierten J. Firl und Mitarbeiter [41] durch eine modifizierte Beckmann-Umlagerung. Ausgehend vom Dibenzylcycloheptanon 59 (R = CH_2-C_6H_5) erhielten sie mit Hydroxylamin in Ethanol/Pyridin das Oxim 60, welches in einer Eintopfreaktion über die Chlorverbindung 61 in das Heterocumulen 62 überführt wurde.



Im IR-Spektrum zeigt 62 eine für Ketenimine typische Absorption bei 2015 cm^{-1}. Aufgrund der hohen thermischen Instabilität gelang es den Autoren allerdings nicht, 62 analytisch rein zu erhalten. Die Charakterisierung erfolgte daher anhand des durch Hydrolyse erhaltenen Laktams 63.

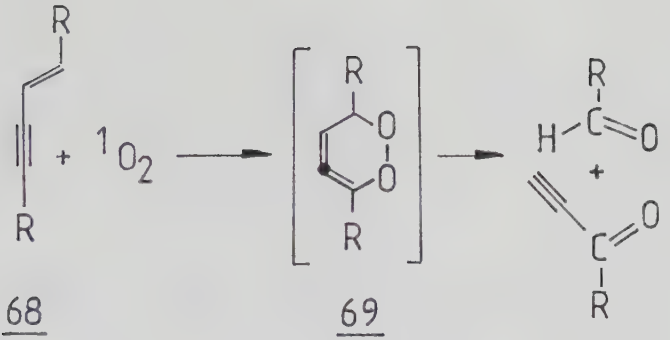
Da für die vorliegende Arbeit vor allem Cycloallene interessant waren, die das Heteroatom in Konjugation zu einer der beiden Allendoppelbindungen enthalten, sollen an dieser Stelle einige Vertreter kurz erwähnt werden.

Bei der basenkatalysierten Isomerisierung von 1,6-Dithiacyclodeca-3,8-diin 64 erhielt man überraschenderweise nicht die konjugierte Verbindung 65, sondern den Bicyclus 66 [42].



Als mögliche Erklärung wird die primäre Bildung eines Bis-Allens 67 angeführt, welches in einem zweiten Schritt zu 66 isomerisiert. Weitergehende Untersuchungen wurden von den Autoren nicht durchgeführt.

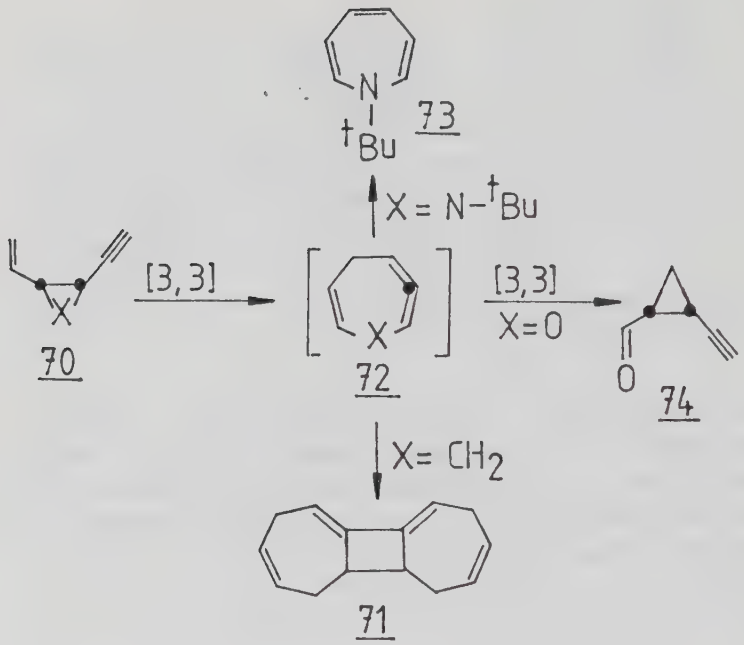
1983 berichteten E. Lee-Ruff und Mitarbeiter [43] von der Reaktion substituierter But-1-en-3-ine 68 mit Singulett-Sauerstoff unter Bildung von Aldehyden und Alkinen.



68 69

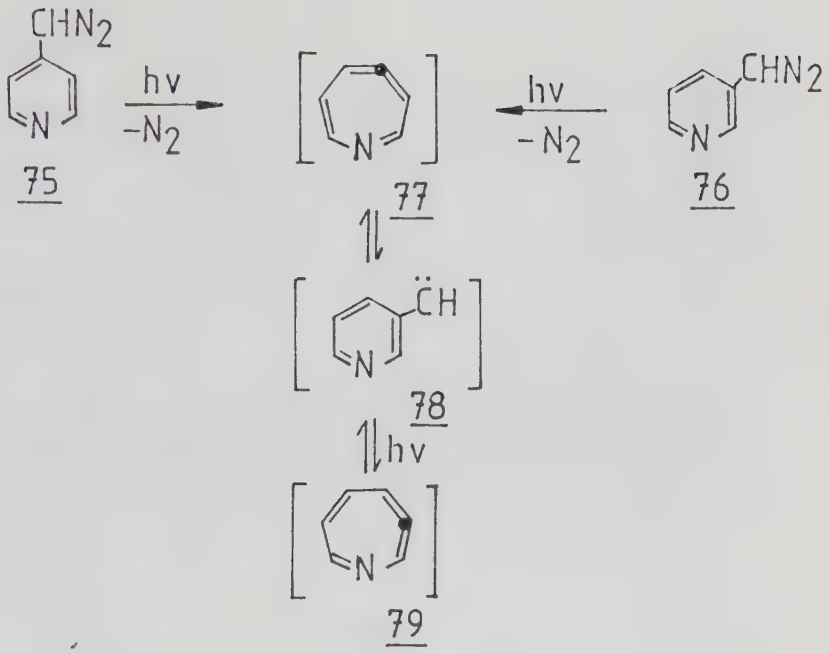
Als Zwischenstufe vermuteten die Autoren ein 1,2-Dioxacyclohexa-3,4-dien 69. Diese Annahme stützte sich auf "ab initio"-Berechnungen, die sie für R = H mit einem 3-21 G Basissatz durchführten. Danach stellt 69 ein Minimum auf der Energiehyperfläche dar.

Siebenring-Allene wurden auch bei der Claisen-Umlagerung von Vinyl-ethinyl-cyclopropanen, -oxiranen und -aziridinen 70 vermutet [44-46].



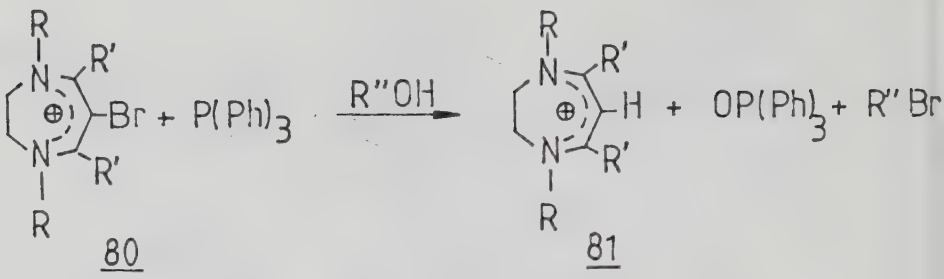
Als typisches Allenfolgeprodukt erhielt man bei der Thermolyse allerdings nur im carbocyclischen Fall ein Allendimer 71. Für das Azaallen 72 (X = N-^{t}Bu) fand man N-tert-butyl-1H-azepin 73 als stabiles Endprodukt, während das cis-Oxiran 70 (X = O) durch zweifache [3,3]-sigmatrope Umlagerung stereospezifisch in ein cis-1-Carboxaldehyd-2-ethinyl-cyclopropan umlagerte.

O. L. Chapman und Mitarbeiter [47,48] photolysierten bei 10 K die Diazomethylpyridine 75 und 76 und beobachteten ein gemeinsames primäres Photoprodukt, dem sie aufgrund des IR-Spektrums (Banden bei 1810 und 850 cm^{-1}) die Struktur 77 zuordneten.



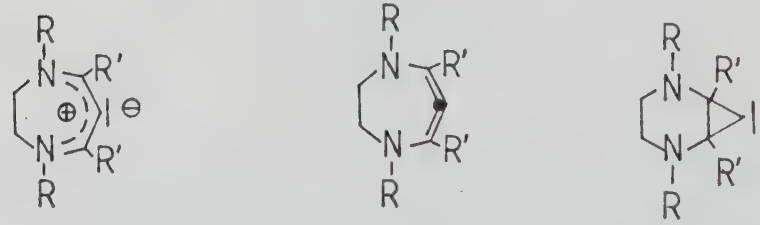
Über das Triplett-Carben 78 vermuten die Autoren zwar auch die Bildung von 79, sie konnten diese Verbindung aber spektroskopisch nicht nachweisen.

Eine direkte Parallele zu dem in dieser Arbeit untersuchten 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin stellen die von F. Cuthbertson und Mitarbeiter [49,50] synthetisierten 2,3-Dehydro 1,4-diazepinium-Ionen 80 dar.



80 81

In Alkoholen ließ sich 80 mit Triphenylphosphan zu 81 reduzieren. Aufgrund der verminderten Ringspannung und des delokalisierten π-Systems vermuteten die Autoren zunächst ein Zwitterion vom Typ 82 als Zwischenstufe bei der Reaktion 80 → 81.

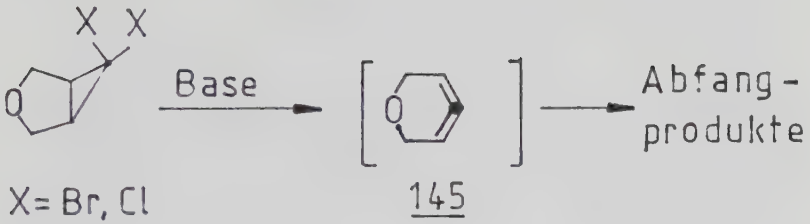


82 83 84

Nach MNDO-Berechnungen kommt dieser Zwischenstufe 82 jedoch eher die Struktur eines Allens 83 zu; auch ein denkbares Cyclopropyliden 84 wäre energiereicher [51].

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit berichteten M. Schreck und M. Christl [103] über Abfangreaktionen von 1-Oxa-3,4-

cyclohexadien 145.

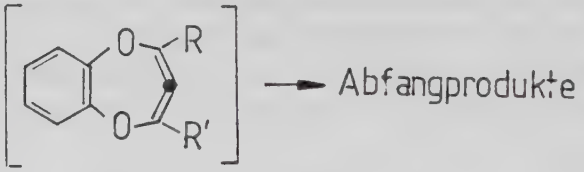


Wie H. Hofmann und Mitarbeiter [8,14] (vgl. S.3) schlossen die Autoren aufgrund der Strukturen der Abfangprodukte auf die Existenz einer Allenzwischenstufe 145.
Ein direkter Existenzbeweis für 145, z. B. durch Konkurrenzexperimente, wurde von den Autoren allerdings nicht geführt.

2. PRÄPARATIVER TEIL

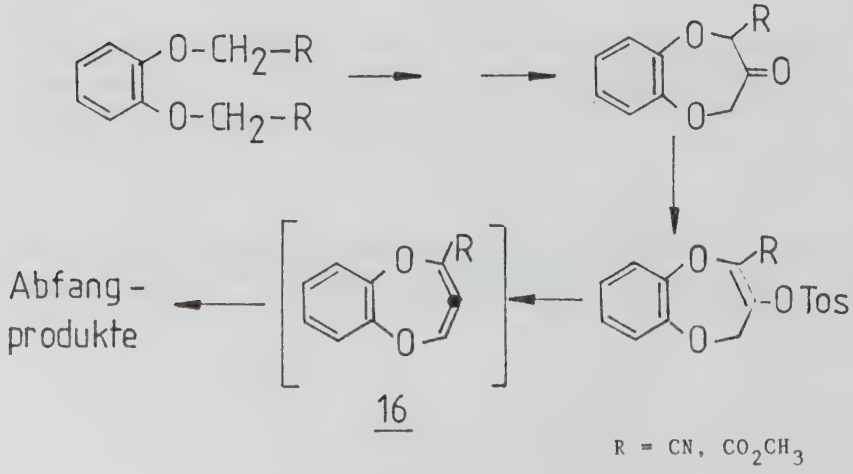
2.1. Synthese der Ausgangsmaterialien

Im Hinblick auf den Nachweis eines Siebenring-Allens vom Typ 85 durch Konkurrenzexperimente bei den Abfangreaktionen (vgl. Kap. 3), mußte bei der Synthese der Ausgangsmaterialien bedacht werden, daß von vornherein nicht zu entscheiden war, welches Derivat des 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepins hierfür besonders gut geeignet sein würde. Daher sollte die Darstellung einer reaktiven Zwischenstufe 85 Freiraum für gezielte Substitutionen an der Alleneinheit lassen.



85

G. Löw [8] verwendete für die Darstellung des instabilen Allens 16 folgende Syntheseroute [11]:

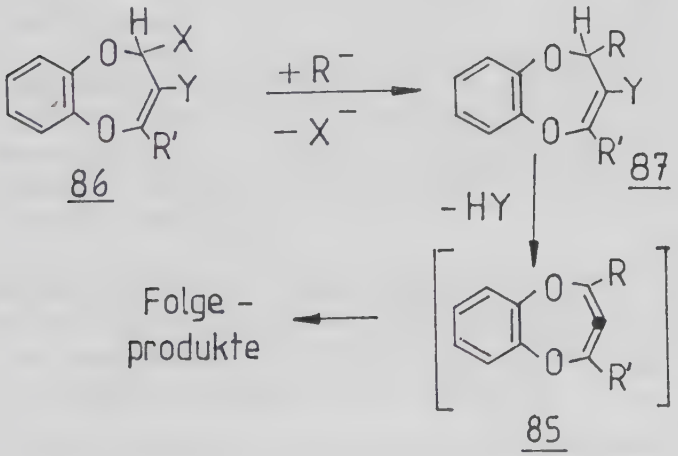


16

R = CN, CO_2CH_3

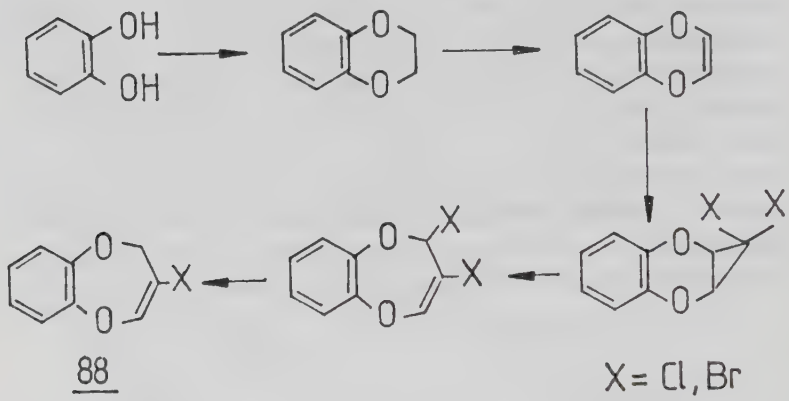
Dabei wird durch Dieckmann-Kondensation bzw. Thorpe-Ziegler Ringschluß das Dioxepin-System dargestellt. Durch Enoltosylierung und Eliminierung von p-Toluolsulfonsäure gelangt man dann zu 16. Bei dieser Methode wäre zwar durch Variation der Abgangsgruppe die unabhängige Darstellung von 16 aus unterschiedlichen Vorstufen möglich, dieser Syntheseweg bedingt jedoch immer die Anwesenheit eines für die Cyclisierung günstigen, stark elektronenziehenden Substituenten R und liefert daher ausschließlich akzeptorsubstituierte Allene 16

Für eine allgemeine Studie schien es daher vorteilhaft, eine Vorstufe der Struktur 86 mit einer allylständigen Abgangsgruppe X zu synthetisieren, welche zusätzlich durch die benachbarte Ethergruppe aktiviert ist.



Für Verbindung 86 ist dann eine leichte Austauschbarkeit von X gegen Donor- oder Akzeptorsubstituenten R zu erwarten. Das durch Eliminierung von HY aus 87 hervorgehende Allen 85 enthält verschiedene Substituenten, deren Einfluß auf das gespannte Ringsystem anhand der Folgeprodukte studiert werden kann.

Die kürzlich von G. Coudert und Mitarbeiter [52] publizierte Synthese von 3-Halogen-2H-1,5-benzodioxepin 88 schien für diesen Zweck ideal geeignet.

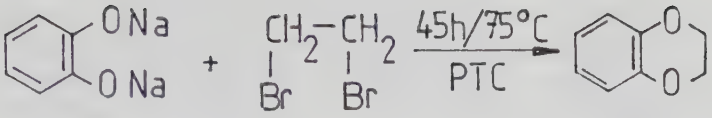


88 X= Cl, Br

Für die Herstellung von 1,4-Benzodioxan aus Brenzcatechin und 1,2-Dibromethan verweisen die Autoren auf eine frühere Publikation, die jedoch lediglich folgende Angaben enthält: Hergestellt durch Phasentransferreaktion (Brenzcatechin, 1,2-Dibromethan, Soda, Wasser und Cetrimid, Ausbeute 65-70%).

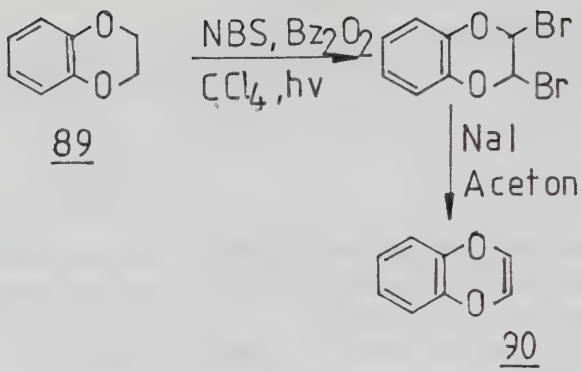
Für die Synthese von 1,4-Benzodioxan mußte daher eine geeignete Vorschrift neu erarbeitet werden, zumal ältere Synthesen dieser Verbindung entweder sehr geringe Ausbeuten liefern [54,55] oder eine umständliche Reaktionsführung erfordern [56].

Unter Phasentransferbedingungen zeigte sich, daß die von den französischen Autoren angegebene Ausbeute nur bei Ansätzen bis maximal 0,4 mol Brenzcatechin möglich war.



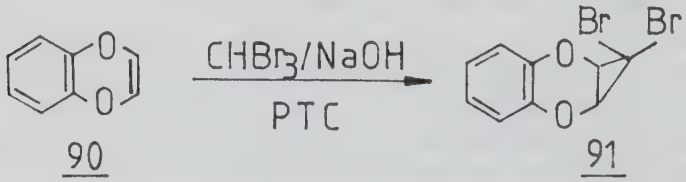
89

Bei größeren Ansätzen ging die Ausbeute aufgrund mangelnder Durchmischung der Reaktionspartner drastisch zurück. Die Reaktionstemperatur erwies sich ebenfalls als entscheidende Größe. Wurde sie höher als angegeben gewählt, so wurde das eingesetzte 1,2-Dibromethan unter Bildung stark emulgierender Ethylenglykole weitgehend zerstört.
Die Identifizierung von 89 erfolgte anhand der IR- und ^{1}H-NMR-Daten.
Auch die nachfolgende Umsetzung von 89 zum 1,4-Benzodioxin 90, von G. Coudert und Mitarbeiter [53] für einen 10 mmol Ansatz beschrieben, ließ sich nicht auf größere Stoffmengen übertragen, wie sie für die vorliegende Arbeit benötigt wurden. So lieferte eine Verachtfachung des Ansatzes bei den angegebenen Bedingungen eine Ausbeute von maximal 15%, wobei das anfallende Gemisch aus 89 und 90 nur schwer und ausbeuteverzehrend zu trennen war.
In meinen Versuchen zeigte sich, daß bei Belichtung mit einer 500 W-Lampe 89 zu 70-80% umgesetzt wurde. Das anfallende Produktgemisch wurde säulenchromatographisch getrennt. Die Ausbeuten an reinem 90 lagen nunmehr bei etwa 60% d. Th. und waren problemlos zu reproduzieren.



Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich der IR- und ^{1}H-NMR-Daten mit Literaturwerten [57].

Auch für die anschließende Addition eines Dibrom- oder Dichlorcarbens an 90 geben die Autoren [52] unter Verzicht auf experimentelle Angaben lediglich den Hinweis auf phasentransferkatalytische Reaktionsbedingungen. Nach den allgemeinen Angaben von E. V. Dehmlow [58] und C. M. Starks [59] wurde eine Vorschrift ausgearbeitet, die 91 in etwa 50-proz. Ausbeute liefert.

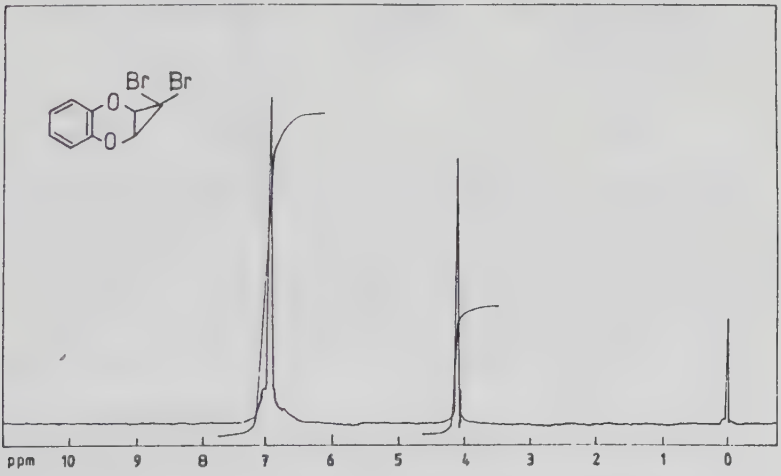


Hierzu wurde eine gekühlte Lösung von 1,4-Benzodioxin 90 in Dichlormethan und Bromoform unter Zusatz von Hexadecyltrimethylammoniumbromid als Katalysator mit 50-proz. Natronlauge umgesetzt. Die bei Phasentransferreaktionen notwendige heftige Durchmischung der Phasen machte allerdings relativ kleine Ansätze erforderlich (70-80 mmol).

Obwohl für die analoge Dichlorverbindung bessere Ausbeuten

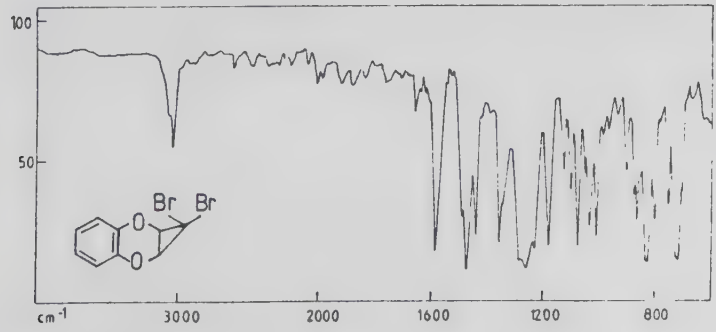
zu erwarten waren, wurde der Darstellung von 91 der Vorzug gegeben, denn das hier eingebaute Halogen soll bei der Synthese des Allens 85 als Abgangsgruppe dienen.
Da für 91 keine weiteren Daten publiziert sind, werden nachfolgend das ^{1}H-NMR- und das IR-Spektrum aufgeführt.

^{1}H-NMR-Spektrum von 91 in $CDCl_3$ (TMS)



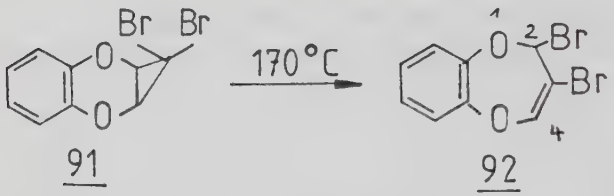
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.11 (s; 2 H, CH); 6.92 (s; 4 H, Aryl-H); 7.12 (Spuren von 92).

IR-Spektrum (KBr) von 91



IR (KBr): 3040, m (CH); 1585 cm^{-1}, s (Aromat).

Wird 91 bei 170°C thermolysiert, so bildet sich unter Ringöffnung die zentrale Ausgangsstufe der vorliegenden Arbeit, Verbindung 92:



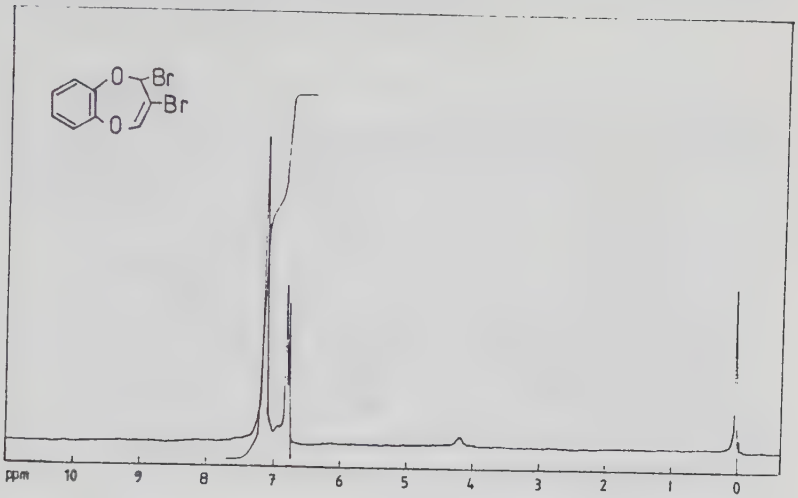
91 92

Meine Versuche zeigten, daß diese Ringerweiterung stark exotherm verläuft. Bei Umlagerungen im größeren Maßstab (ca. 30 mmol) war die Reaktion häufig nicht mehr unter Kontrolle zu bringen und führte unter Verkohlung zur Vernichtung des gesamten eingesetzten Materials. Daher sollten hier nicht mehr als 10-15 mmol 91 auf einmal thermolysiert werden.

Das Brom am C-2 der Verbindung 92 erwies sich als außerordentlich reaktiv. So hydrolysiert 92 an der Luft sehr rasch unter Schwarzfärbung und Bildung von Bromwasserstoff. Die französischen Autoren [52] haben daher auf die Isolierung verzichtet und charakterisierten es lediglich anhand seiner Reduktionsprodukte.

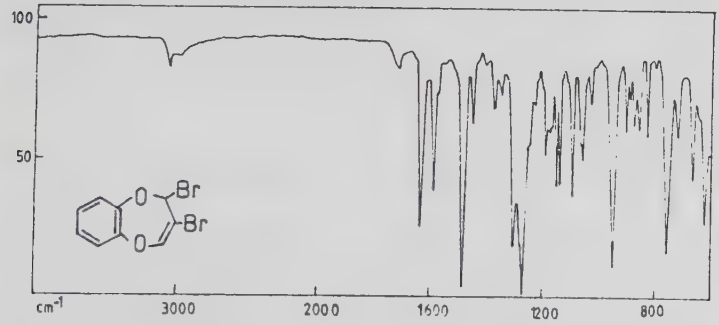
Durch Kugelrohrdestillation des Thermolyse-Rohproduktes ließ sich 92 jedoch soweit reinigen, daß eine einwandfreie spektroskopische Charakterisierung möglich war. Eine korrekte Analyse war aufgrund der hohen Instabilität nicht zu erhalten.

^{1}H-NMR-Spektrum von 92 in $CDCl_3$ (TMS)



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.75 (s; 1 H, 4-H); 6.78 (s; 1 H, 2-H); 7.12 (s; 4 H, Aryl-H).

IR-Spektrum (Film) von 92



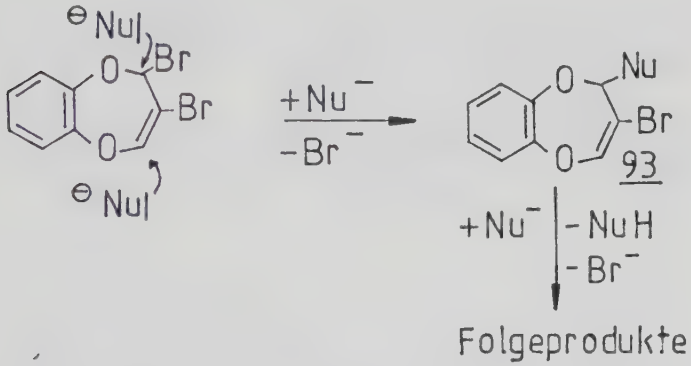
IR (Film): 1635 cm^{-1}, s (C = C).

MS (70 eV): m/e = 304/306/308 (25%, M^+),225/227 (63%, M-Br), 121 (73%, 225/227-C_2HBr); 105 (100%, 121-O).

Es fällt auf, daß die ^{1}H-NMR-Signale für das 2-H und das 4-H von 92 sehr nahe beeinanderliegen. Da aufgrund dieser geringen Differenz der chemischen Verschiebungen durch Inkrementberechnungen keine eindeutige Zuordnung getroffen werden konnte, wurde 92 in einem NMR-Versuch mit einigen Tropfen Thiophenol versetzt. Das Kernresonanzspektrum zeigte dann eindeutig die Abnahme der Intensität des Signals bei = 6.78 ppm, während die anderen Signale unverändert blieben. Da sich aber nur das Brom am C-2 in den weiteren Untersuchungen als besonders leicht beweglich erwies, muß diese Verschiebung (6.78 ppm) dem 2-H von 92 zugeordnet werden.

2.2. Umsetzungen von 2,3-Dibrom-2H-1,5-benzodioxepin mit Nukleophilen

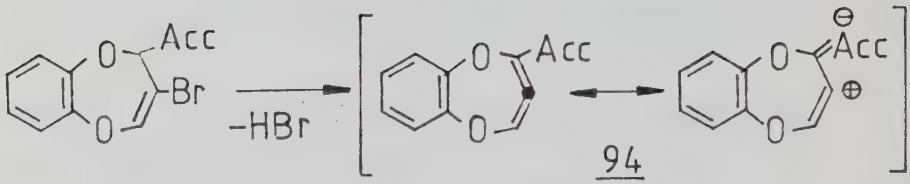
Durch Umsetzung der Dibromverbindung 92 mit einer Reihe von Nukleophilen sollte zunächst die Reaktivität am C-2 im Hinblick auf die Synthese geeigneter Allen-Vorstufen getestet werden.



Dabei waren die stark basischen Eigenschaften vieler Nukleophile aufgrund der baseninduzierten Folgereaktionen von 93 zum entsprechenden Allen mehr oder minder hinderlich.

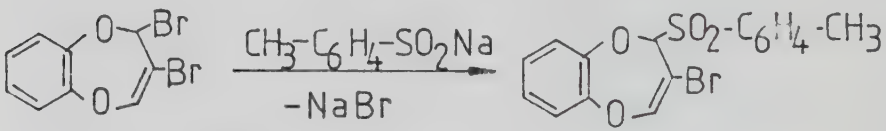
2.2.1. Akzeptorsubstituierte 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine

Der Einbau starker π-Akzeptoren war in doppelter Hinsicht interessant. Zum einen erhöhen diese die Acidität des Wasserstoffatoms am C-2, zum andern sollten sie ein Allen vom Typ 94 durch Abbau von Ringspannung mesomer stabilisieren.



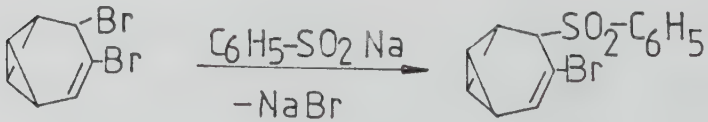
94

Zunächst wurde daher versucht, durch Reaktion von 92 mit Natrium-p-toluolsulfinat Verbindung 95 herzustellen.



92 95

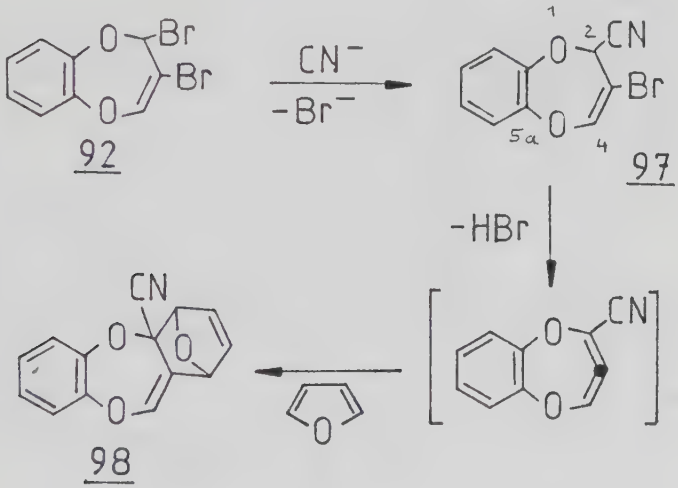
Analog zu den Vorschriften von M. Christl und C. Herzog [60] für die Darstellung des strukturell eng verwandten Brom-(phenylsulfonyl) homobenzvalens 96 aus der korrespondierenden Dibromverbindung wurde 92 mit einer Suspension von Natrium-p-toluolsulfinat in Dimethylformamid umgesetzt.



96

Eine Bildung von 95 wurde aber selbst bei Anwendung unterschiedlichster Reaktionsbedingungen nicht beobachtet, obwohl das scharfe Signal der Tosyl-Methylgruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum auch kleine Anteile von 95 erkennbar gemacht hätte. Lediglich Ausgangsmaterial war in geringer Menge nachweisbar.

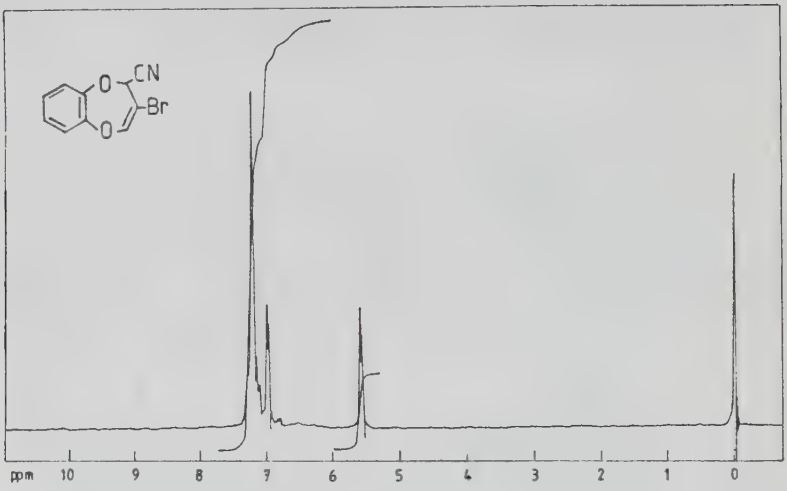
Auf weitere Versuche dieser Art wurde daher zugunsten anderer Nukleophile verzichtet.
Wie die Untersuchungen von G. Löw [8] zeigen, ist der Einbau einer Cyanogruppe für die Darstellung einer Zwischenstufe vom Typ 94 besonders gut geeignet. Daher wurde die Darstellung von 97 als nächstes angestrebt.



97 war auch deshalb von Interesse, da es unter Umständen eine unabhängige Synthese des von G. Löw hergestellten Furanadduktes 98 ermöglichen und damit einen überzeugenden Strukturbeweis für 98 liefern könnte.
Die üblichen Reaktionsvorschriften zur Darstellung von Nitrilen aus Halogenverbindungen [61] in gut solvatisierenden, protonenfreien Lösungsmitteln wie Aceton oder Dimethylformamid führten jedoch auch hier in keinem Fall zum gewünschten 97.
Wird 92 allerdings mit festem Kupfer(I)cyanid ohne Lösungsmittel erhitzt, so läßt sich 97 in über 80-proz. Ausbeute direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren. Diese Herstellungsmethode ist analog zu der des Allylcyanids aus

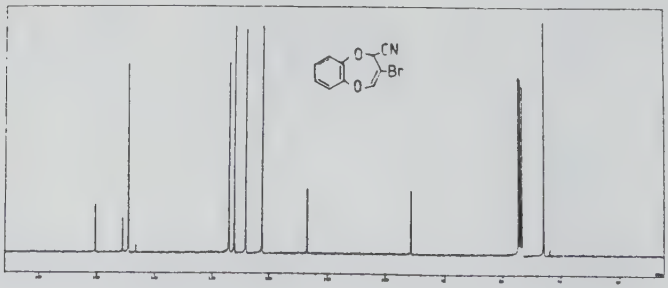
Allylbromid [62] .

^{1}H-NMR-Spektrum von 97 in $CDCl_3$ (TMS)



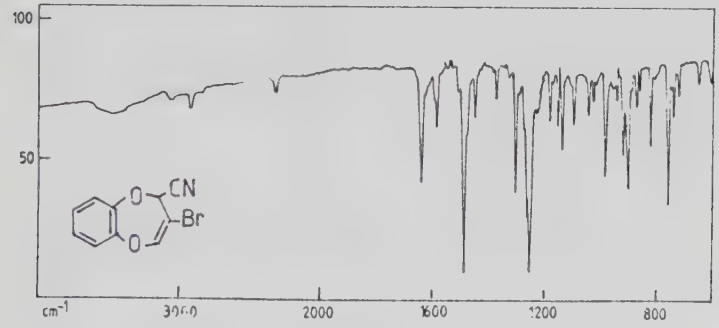
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.55 (d, ^4J = 1.7 Hz; 1 H, 2-H);
6.94 (d, ^4J = 1.7 Hz; 1 H, 4-H);
7.22 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 97 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 72.89 (C-2), 95.62 (C-3), 113.41 (CN), 121.16/123.99 (C-6/C-9), 125.93/126.85 (C-7/C-8), 144.49 (C-4), 145.52/150.26 (C-5a/C-9a).

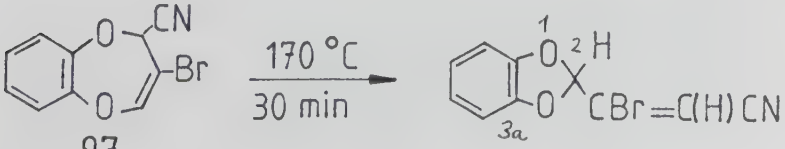
IR-Spektrum (KBr) von 97



IR (KBr): 2310, w (C ≡ N), 1640 cm^{-1}, m (C = C).

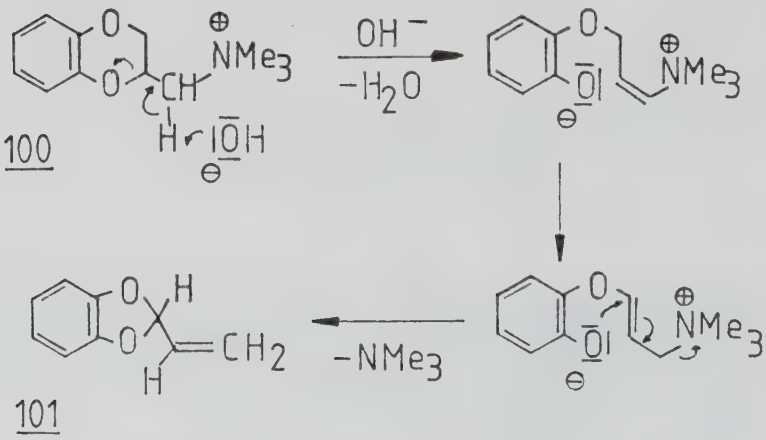
MS (70 eV): m/e = 253/251 (15%, M^+), 201/199 (1%, M-C_3H_2N), 172 (1%, M-Br), 121 (100%, M-C_3HNBr).

Verbindung 97 ist unter normalen Laborbedingungen stabil. Bei hohen Temperaturen tritt unter Ringverengung Umlagerung zum 1,3-Benzodioxolanderivat 99 ein. Eine Verfolgung dieser Reaktion mittels ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte bereits nach 30 Min. bei 170°C quantitativen Umsatz.



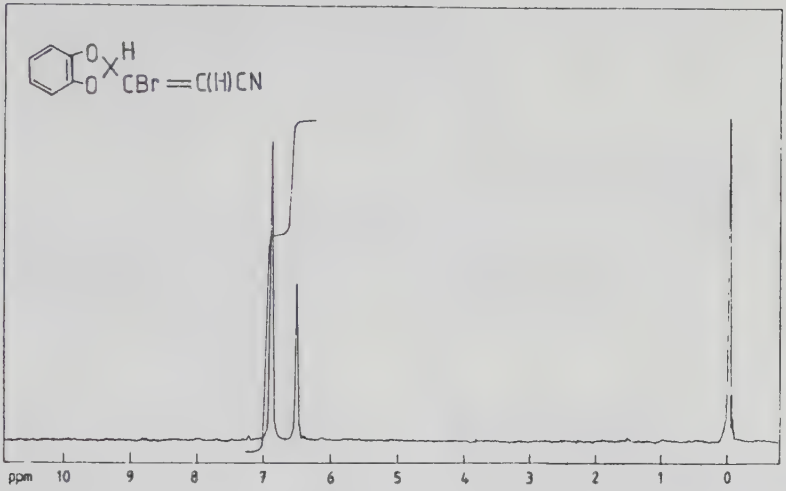
97 99

Die einwandfreie Identifizierung von 99 ist hier vor allem über das ^{13}C-NMR-Spektrum möglich. Da 99 C_s-Symmetrie besitzt, ergibt sich ein Satz symmetrisch äquivalenter Kohlenstoffatome und 99 zeigt im ^{13}C-NMR-Spektrum nur drei Aromatensignale. Im IR-Spektrum findet man eine durch Konjugation mit der Cyanofunktion um 30 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschobene Absorption der Doppelbindung.
Der Mechanismus zur Bildung von 99 dürfte, analog zu bekannten Nachbargruppeneffekten bei heterocyclischen Schwefelverbindungen [63,64], auf die Beteiligung eines Sauerstoffatoms zurückzuführen sein und wird am Ende dieses Kapitels ausführlich diskutiert.
Die hohe Bildungstendenz von 1,3-Benzodioxolanen wurde auch von A. R. Katritzky und Mitarbeitern [57] bei der Bildung von 101 aus dem quartären Ammoniumsalz 100 beobachtet.



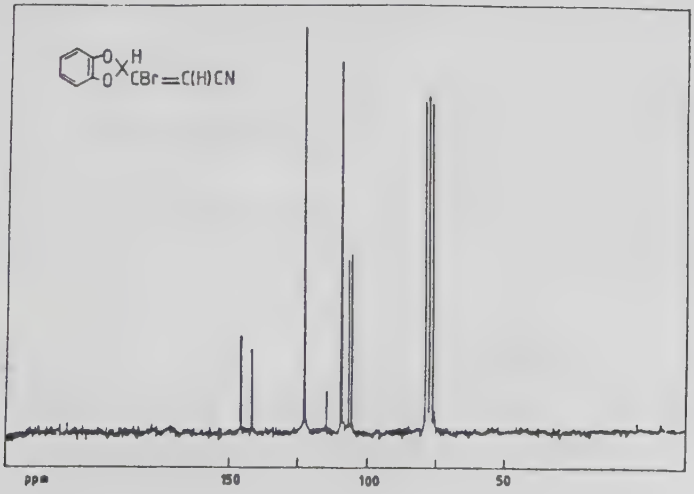
Im übrigen zeigen die Massenspektren aller dargestellten 1,5-Benzodioxepine als sehr stabiles Fragmention das 1,3-Benzodioxolyl-Kation.

^{1}H-NMR-Spektrum von 99 in $CDCl_3$ (TMS)



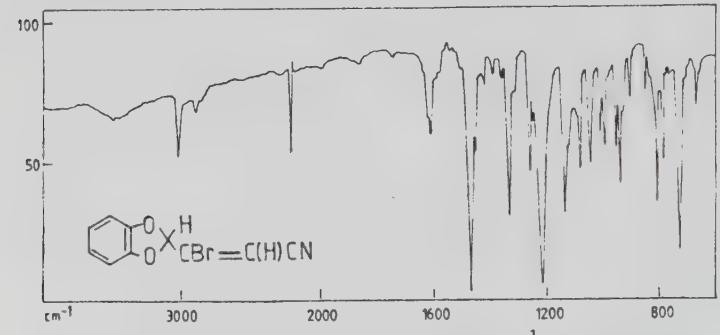
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.53 (s; 2 H, 2-H und C(H)CN);
6.90 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 99 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 105.35 (C-2), 106.48 (C-CN), 109.09 (C-4/C-7), 114.45 (CN), 122.64 (C-5/C-6), 141.69 (C-Br), 145.79 (C-3a/C-7a).

IR-Spektrum (KBr) von 99

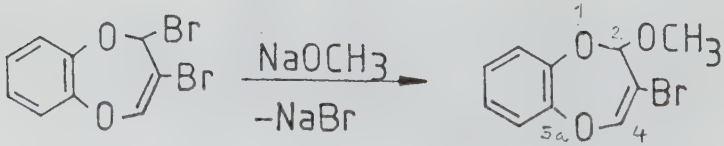


IR (KBr): 2210, m (C ≡ N), 1610 cm^{-1}, m (C = C).

MS (70 eV): m/e = 253/251 (87%, M^+), 172 (13%, M-Br), 171 (3%, M-HBr), 144 (9%, 171-HCN), 121 (100%, M-C_3HNBr).

2.2.2. Donorsubstituierte 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine

Die Umsetzung von 92 mit Natriummethanolat lieferte bereits unter sehr milden Bedingungen das 2-Methoxy-2H-1,5-benzodioxepin 102.



92 102

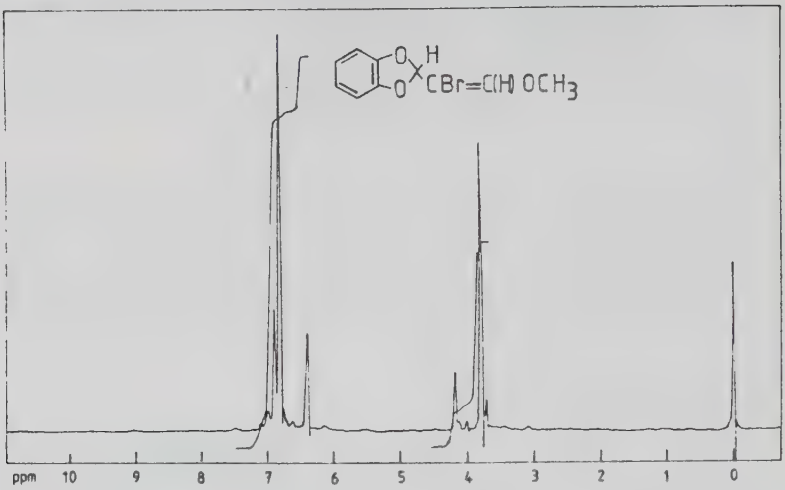
Nach knapp dreistündiger Reaktionszeit in Diethylether/Methanol konnte 102 in fast 90-proz. Ausbeute erhalten werden. Die Reinsubstanz zersetzt sich an der Luft, offenbar durch Hydrolyse, innerhalb weniger Stunden, ist aber unter Feuchtigkeitsausschluß bei -20°C stabil.

Ein Thermolyseversuch analog zur Bildung von 99, zeigte zwar im ^{1}H-NMR-Spektrum deutliche Hinweise auf eine Ringverengung, reines 103 konnte aber trotz intensiver Bemühungen weder destillativ noch chromatographisch erhalten werden.

102 103

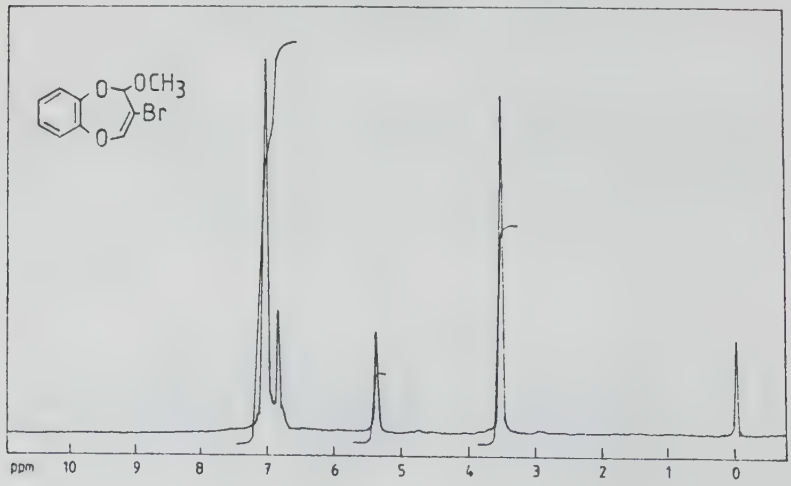
Charakteristisch ist für 103 vor allem das Singulett des 2-H bei δ = 6,37 ppm. Im Vergleich mit 99 zeigt sich hier wie erwartet nur eine schwache Hochfeldverschiebung von 0,16 ppm. Gegenüber der Nitrilfunktion in 99 führt die Methoxy-gruppe in 103 allerdings zu einer Tieffeldverschiebung des geminalen Wasserstoffatoms um 0,35 ppm. Auch diese Beobachtung läßt sich für eine analog zu 99 gebaute Struktur 103 erwarten.

^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes 103 in $CDCl_3$ (TMS)



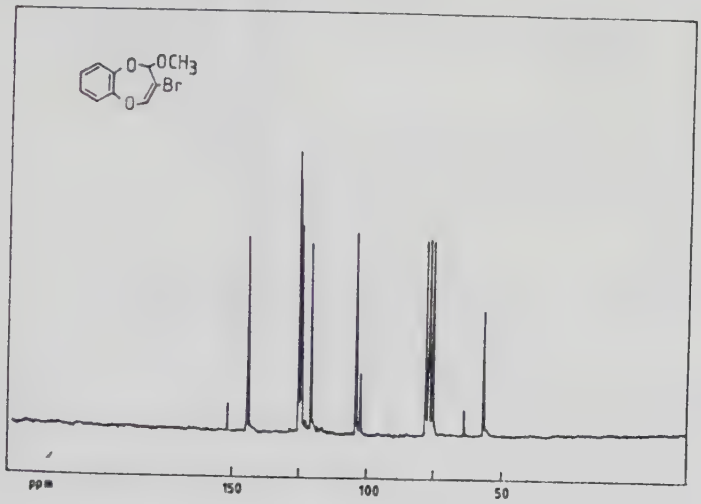
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.79 (s; 3 H, OCH_3); 6.37 (s; 1 H, 2-H); 6.82 (s; 4 H, Aryl-H); 6.88 (s; 1 H, Vinyl-H).

^{1}H-NMR-Spektrum von 102 in $CDCl_3$ (TMS)



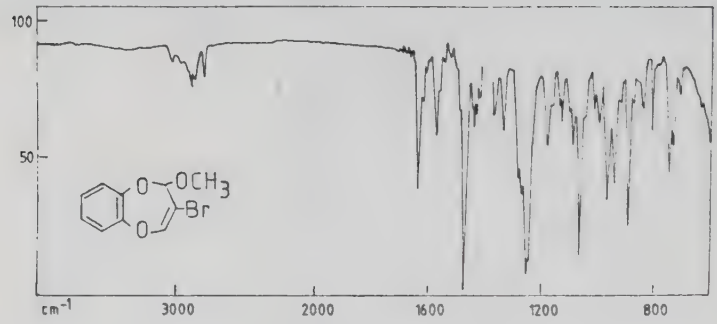
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.55 (s; 3 OCH_3); 5.42 (s; 2-H); 6.87 (s; 4-H); 7.05 (mc; 4 Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 102 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 56.88 (OCH_3), 64.16 (Verunreinigung), 102.38 (C-2), 104.14 (C-3), 120.76 (C-7), 124.34 (C-8), 125.10/125.23 (C-6/C-9), 143.70 (C-4/C-9a), 151.10 (C-5a).

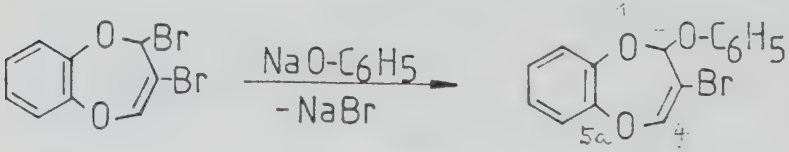
IR-Spektrum (KBr) von 102



IR (KBr): 1653 cm^{-1}, s (C = C).

MS (70 eV): m/e = 258/256 (100%, M^+), 227/225 (2o%, M-OCH_3), 177 (39%, M-Br), 121 (54%, M-C_3H_4OBr).

Analog zu 102 läßt sich aus 92 auch das 2-Phenoxy-3-brom-2H-1,5-benzodioxepin 104 in sehr guter Ausbeute darstellen.

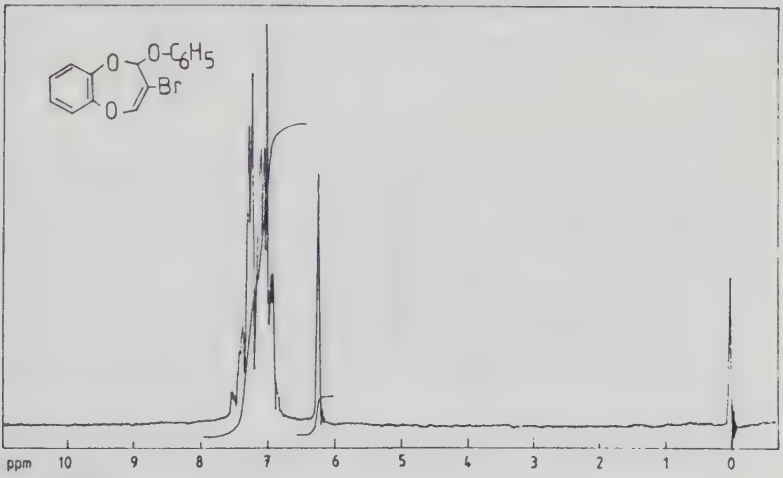


92 104

Die Umsetzung erfolgt bei Raumtemperatur mit Natriumphenolat in etherischer Suspension. Auch 104 zersetzt sich an der Luft, ist jedoch bereits deutlich stabiler als die 2-Methoxy-Verbindung 102. 104 läßt sich nicht zu einem ringverengten Produkt umlagern. Bei der Thermolyse in einer trockenen Stickstoffatmosphäre zersetzt sich das Material lediglich zu in organischen Lösungsmitteln unlösli-

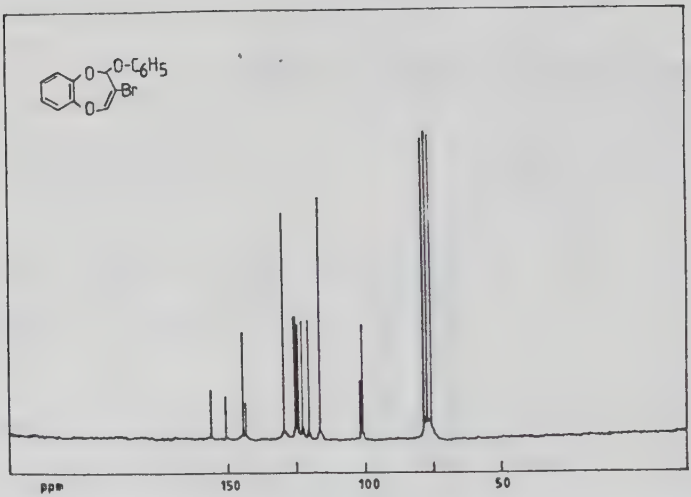
chen blauschwarzen Produkten.

^{1}H-NMR-Spektrum von 104 in $CDCl_3$ (TMS)



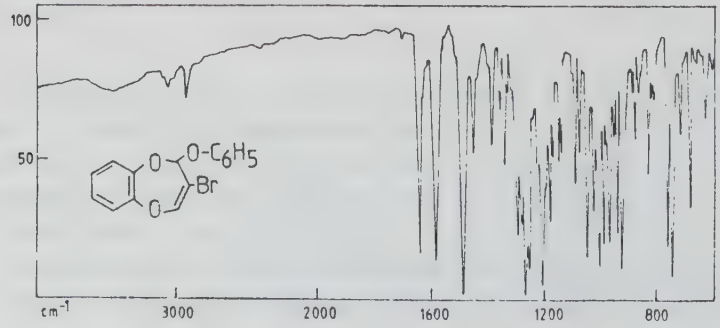
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.23 (s; 1 H, 2-H); 6.83-7.50 (m; 10 H, 4-H und Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 104 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 101.01 (C-2), 101.62 (C-3), 116.43 (beide meta C), 120.76/122.92/124.50/125.19/125.56 (C-6/C-7/C-8/C-9/ para C), 129.53 (beide ortho C), 143.63 (ipso C), 144.67 (C-4), 151.16 (C-9a), 156.71 (C-5a).

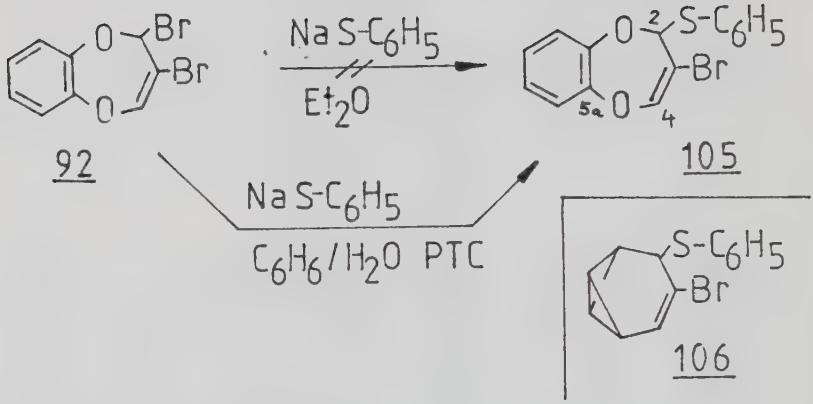
IR-Spektrum (KBr) von 104



IR (KBr): 1640 cm^{-1}, s (C = C).

MS (70 eV): m/e = 320/318 (44%, M^+), 227/225 (100%, M-OC_6H_5), 146 (1%, 227/225-Br), 145 (3%, 227/225-HBr), 118 (53%, 146-CO).

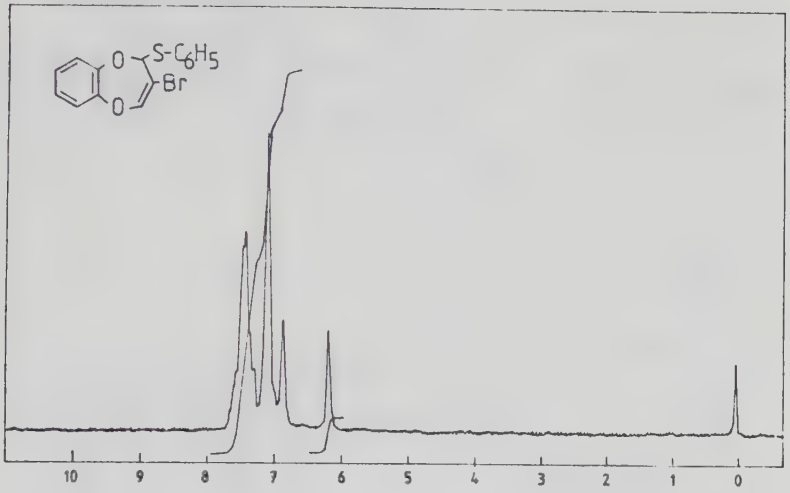
Obwohl für die 2-Thiophenoxy-Verbindung 105 nicht zu erwarten war, daß sie erheblich stabiler als das entsprechende phenoxysubstituierte 104 sein würde, wurde diese Synthese dennoch versucht. Dies geschah vor allem im Hinblick auf die geplante Dehydrobromierung von 105, denn eine Thioetherfunktion führt, verglichen mit einer Etherfunktion, zu einer deutlich erhöhten Acidität benachbarter Methylenwasserstoffatome [65].
Schließlich bietet 105 auch die Möglichkeit der Oxidation des Thioethers zum Sulfon, so daß auf diesem Weg der Zugang zu einer weiteren akzeptorsubstituierten Spezies möglich sein sollte.
Zur Darstellung wurde zunächst die bewährte Methode der Umsetzung von 92 mit einer etherischen Suspension von Natriumthiophenolat verwendet. Obwohl auf sehr ähnliche Weise von M. Christl und Mitarbeiter [66] ein phenylthio-substituiertes Homobenzvalen 106 in guter Ausbeute dargestellt wurde, konnte aus der analogen Dibromverbindung 92 in keinem Fall 105 erhalten werden.



Unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse gelang es jedoch, auch 105 zugänglich zu machen. Im Zweiphasensystem Benzol/Wasser ist die Umsetzung, die sich bequem anhand des pH-Wertes verfolgen läßt, innerhalb von acht Stunden vollständig. Die allerdings schlechten Ausbeuten (16%) sind auf die konkurrierende Hydrolyse von 92 oder auch 105 zurückzuführen. Auf die Weiteroxidation wurde daher verzichtet.

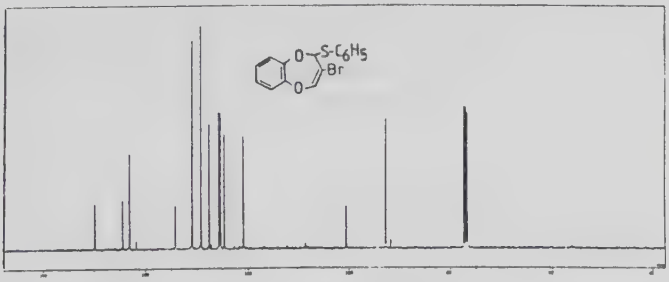
105 bildet aus n-Hexan schwach gelbe Kristalle, die bei Raumtemperatur an der Luft nur kurz gehandhabt werden können. In der Reihe der dargestellten 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine stellt es neben 92 die reaktivste Substanz dar. 105 zersetzt sich bereits unterhalb von 100°C und verhält sich damit analog zu dem von M. Christl und Mitarbeiter [66] dargestellten 106.

^{1}H-NMR-Spektrum von 105 in $CDCl_3$ (TMS)



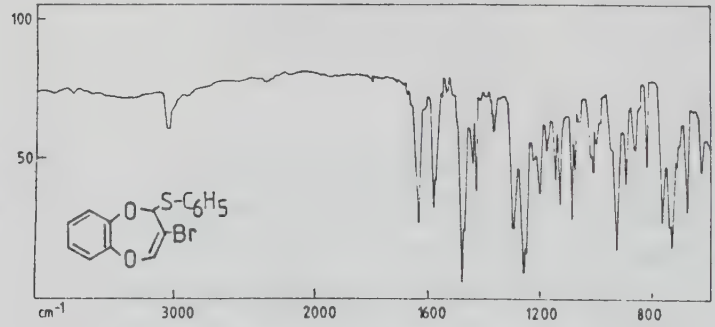
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.15 (s; 1 H, 2-H); 6.83 (s; 1 H, 4-H); 7.08 (mc; 4 H, Aryl-H); 7.40 (mc; 5 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 105 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 92.73 (C-2), 100.51 (C-3), 120.90/124.60 (C-6/C-9), 125.36/125.65 (C-7/C-8), 127.55 (para C), 129.13 (beide meta C), 130.92 (beide ortho C), 134.15 (ipso C), 143.04 (C-4), 144.41 (C-9a), 149.86 (C-5a).

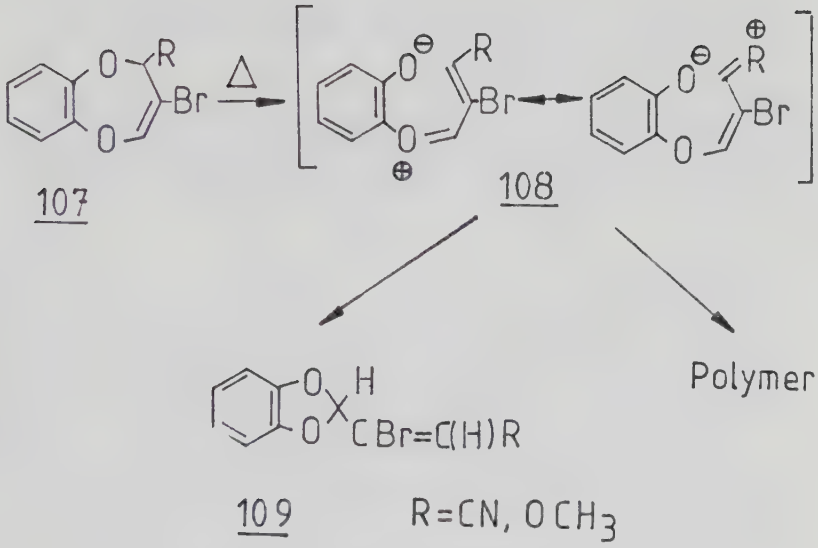
IR-Spektrum (KBr) von 105



IR (KBr): 1640 cm^{-1}, m (C = C).

MS (70 eV): m/e = 336/334 (18%, M^+), 227/225 (100%, $M-SC_6H_5$), 121 (34%, 227/225 $-C_2HBr$).

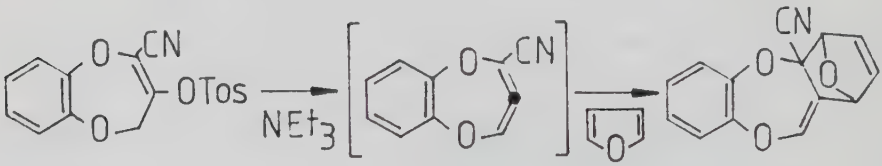
Insgesamt gesehen zeigen die dargestellten 2-substituierten 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine ein sehr unterschiedliches thermisches Verhalten. Als Erklärung könnte man sich eine bei hohen Temperaturen ablaufende Ringöffnung von 107 nach folgendem Muster vorstellen:



Das Zwitterion 108 wäre je nach der Beschaffenheit von R mehr oder weniger gut stabilisiert. Stark elektronenziehende Substituenten R führen zu einer Destabilisierung von 108, so daß eine rasche intramolekulare Folgereaktion unter Bildung von 109 eintritt. Donorsubstituenten R könnten hingegen die Lebensdauer von 108 derart erhöhen, daß es nunmehr in einer intermolekularen Reaktion zur Polymerisation kommt.

2.3. Synthese und Abfangreaktionen des in Substanz nicht faßbaren Siebenring-Allens, 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril

Bei der Planung der Abfangreaktionen des 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitrils 111 konnte nur zum Teil auf die Erfahrungen von G. Löw [8] zurückgegriffen werden.



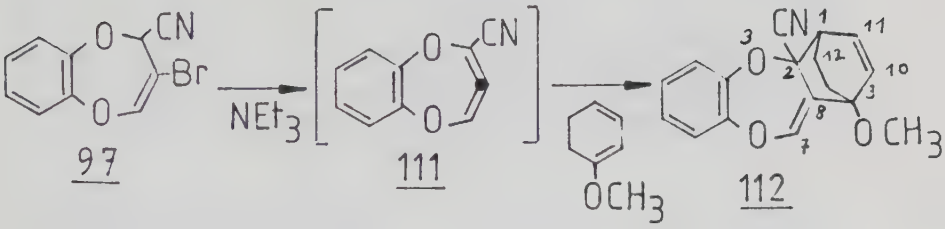
110 111 98

Seine Versuche zeigten, daß Triethylamin als Base stark genug ist, aus 110 p-Toluolsulfonsäure abzuspalten. Ein Abfangprodukt wurde aber bisher nur mit Furan erhalten. Die Darstellung von 98 erfolgte hierbei in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei 80-85°C.
Für den vorgesehenen kinetischen Nachweis von 111 mußte diese Synthese auf weitere Diene ausgeweitet werden. Außerdem erschien die Reaktionsführung für eine kinetische Messung wenig geeignet, da zum einen die Reaktionsbedingungen in einer verschlossenen Glasampulle kaum exakt zu reproduzieren sind und zum andern unter den hohen Drucken Reaktionsmechanismen ablaufen könnten, die von der Bildung einer Zwischenstufe 111 unabhängig sind.

2.3.1. Reaktionen mit cyclischen stickstofffreien 1,3-Dienen

Von 5,6-Dihydroanisol ist bekannt, daß es bevorzugt mit elektronenarmen Doppelbindungen Reaktionen eingeht [67-69]. Daher wurde zunächst die Umsetzung des aus 97 freigesetzten

Allens 111 mit diesem elektronenreichen Dien versucht.

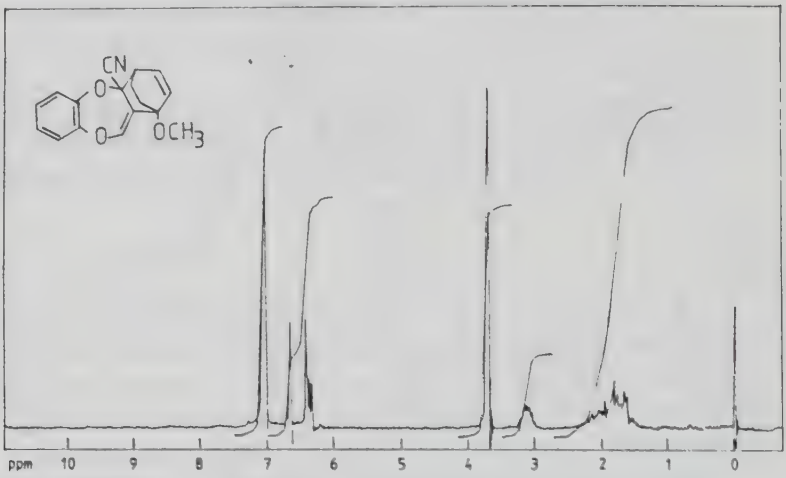


97 111 112

Wird 97 in 5,6-Dihydroanisol mit einem Überschuß von Triethylamin umgesetzt, so läßt sich 112 in 26-proz. Ausbeute isolieren. Die angegebene Stellung der Methoxygruppe wird insbesondere durch Vergleich der ^{13}C-NMR-Verschiebungen mit den Literaturdaten ähnlicher Systeme [70] bestätigt.

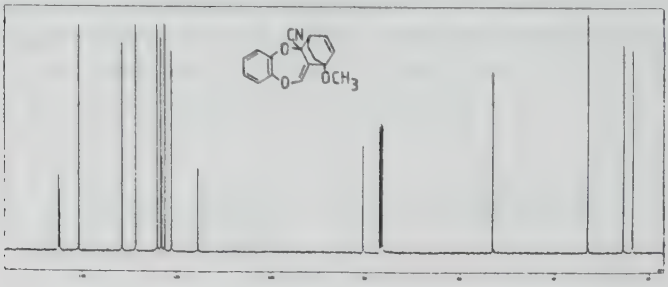
Die Ursache für die geringe Ausbeute an 112 könnte in der Bildung hier nicht näher untersuchter Stereoisomere zu suchen sein. Da 112 drei asymmetrische Zentren besitzt, sind insgesamt acht Stereoisomere denkbar.
Um im Hinblich auf den kinetischen Nachweis von 111 die Zahl an isomeren Abfangprodukten so niedrig wie möglich zu halten, wurden für die weiteren Versuche nur noch symmetrische 1,3-Diene als Abfangreagenzien eingesetzt. Die Zahl der möglichen Stereoisomere reduziert sich dadurch auf vier.

^{1}H-NMR-Spektrum von 112 in $CDCl_3$ (TMS)



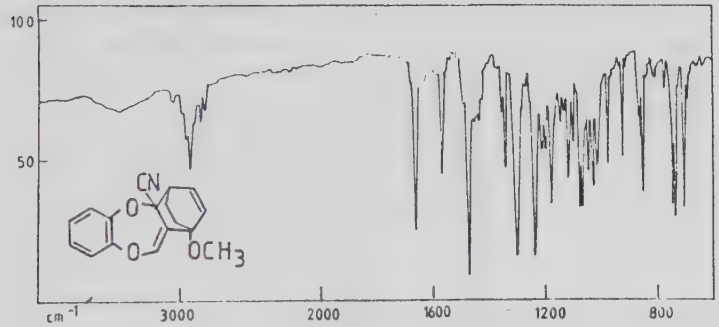
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.4-2.37 (m; 4 H, 12-H und 13-H); 3.1 (mc, ^{3}J = 3 Hz; 1 H, 1-H); 3.7 (s; 3 H, O-CH_3); 6.35 (d, ^{3}J = 3 Hz; 1 H, 11-H); 6.42 (s; 1 H, 10-H); 6.63 (s; 1 H, 7-H); 7.05 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 112 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 23.76 (C-12), 25.76 (C-13), 33.28 (C-1), 53.31 (O-CH_3), 80.71/80.79 (C-2/C-9), 115.47 (CN), 121.07/122.50 (zwei meta C), 123.17 (C-8), 123.39/124.17 (zwei para C), 128.78/131.68 (C-10/C-11), 140.67 (C-7), 144.77/144.98 (zwei ipso C).

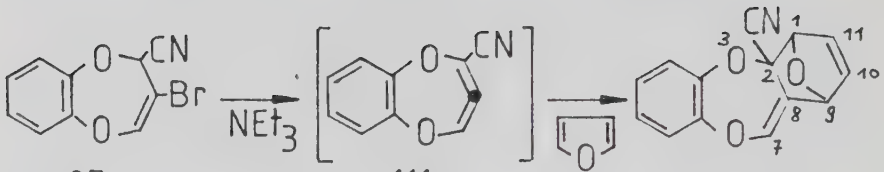
IR-Spektrum (KBr) von 112



IR (KBr): 2240, vw (C ≡ N), 1675 cm^{-1}, s (C = C).

MS (70 eV): m/e = 281 (100%, M^+), 266 (31%, M-CH_3), 253 (32%, M-C_2H_4), 250 (6%, M-OCH_3), 238 (10%, 266-CO), 223 (12%, 238-CH_3).

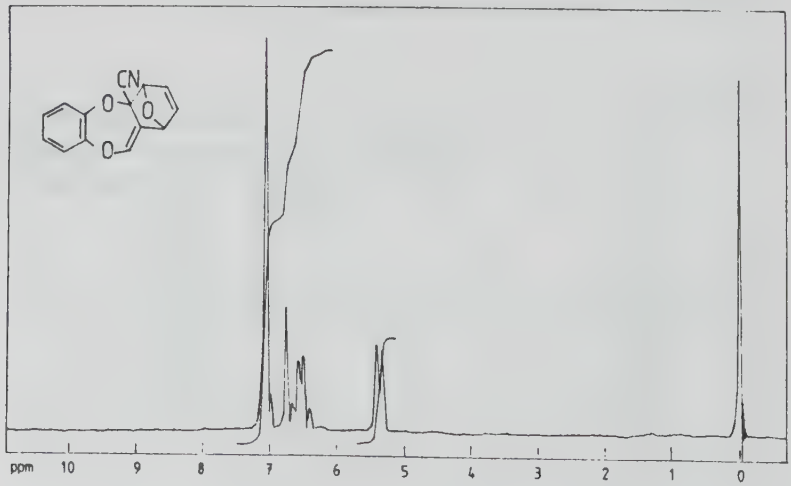
Im Sinne einer unabhängigen Synthese von 98 wurde als nächstes 97 mit Triethylamin in Furan umgesetzt.



97 111 98

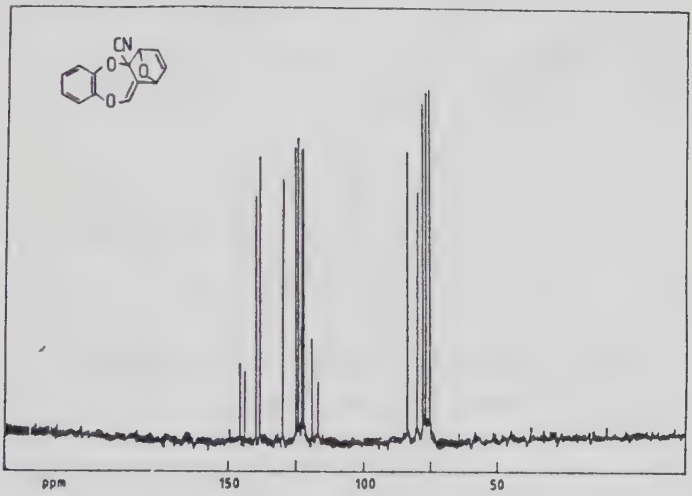
98 ließ sich hierbei in 64-proz. Ausbeute bereits unter sehr milden Bedingungen erhalten. Alle Daten sind in Übereinstimmung mit den von G. Löw [8] angegebenen Werten. Die sehr viel bessere Ausbeute zeigt, daß sich 97 als Allenvorstufe besser als die Tosylverbindung 110 eignet. Da die Acidität des abzuspaltenden Protons in 97 und 110 vergleichbar ist, liegt die erheblich leichtere Bildung von 98 offensichtlich an der besseren Abgangsgruppe Bromid.

^{1}H-NMR-Spektrum von 98 in $CDCl_3$ (TMS)



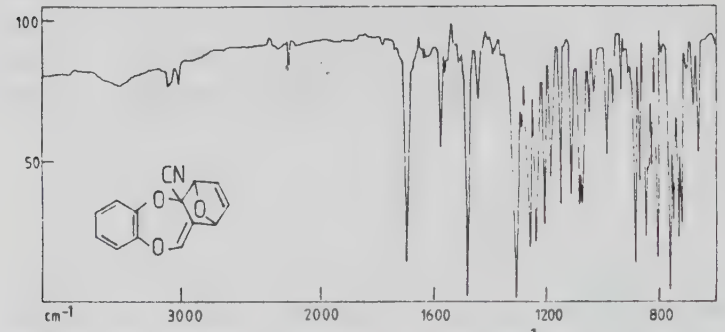
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.30 (s; 1 H, 1-H); 5.41 (s; 1 H, 9-H); 6.41 (d, J_{AB} = 6 Hz; 1 H, 11-H); 6.59 (d, J_{AB} = 6 Hz; 1 H, 10-H); 6.73 (s; 1 H, 7-H); 7.05 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 98 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 78.39 (C-2), 79.96 (C-1), 83.76 (C-9), 116.73 (CN), 118.97 (C-8), 122.19/122.64 (zwei meta C), 124.01/124.98 (zwei para C), 129.50 (C-7), 137.84/139.15 (C-10/C-11), 143.24/145.13 (zwei ipso C).

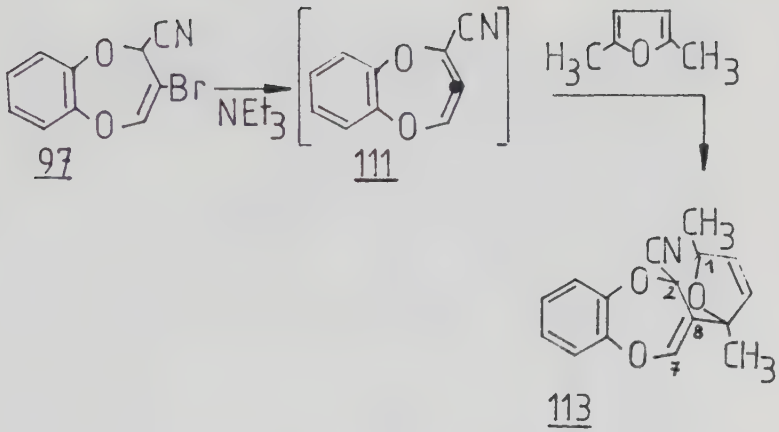
IR-Spektrum (KBr) von 98



IR (KBr): 2230, w (C ≡ N), 1690 cm^{-1}, vs (C = C).

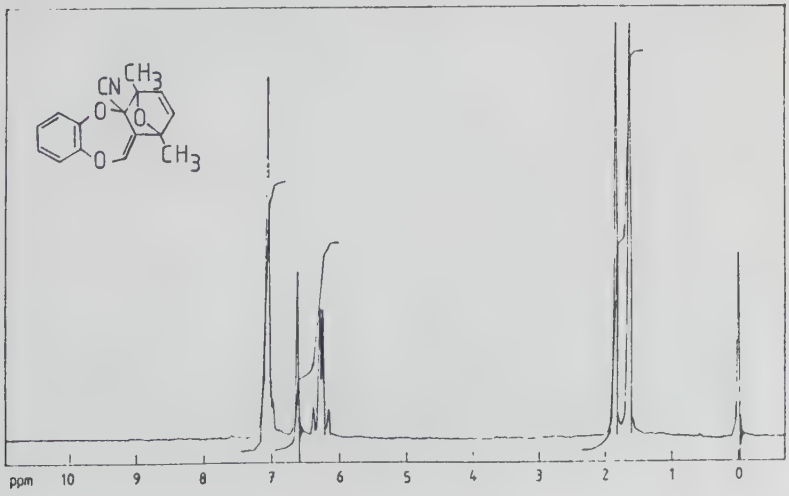
MS (70 eV): m/e = 239 (29%, M^+), 238 (5%, M-H), 222 (15%, M-OH), 210 (79%, 238-CO), 194 (100%, 222-CO).

Aufgrund der guten Zugänglichkeit des Furanadduktes 98 wurde auch das symmetrisch äquivalente 2,5-Dimethylfuran als Dienkomponente eingesetzt. Neben den möglichen exo/endo-Produkten waren von seiten des Diens auch hier keine zusätzlichen Isomere zu erwarten. Die im Vergleich zu Wasserstoff sterisch anspruchsvolleren Methylgruppen könnten zwar die Bildung von 113 behindern, doch sollte ihre hyperkonjugative Wirkung den Angriff des jetzt elektronenreicheren Diens auf die elektronenarme Allen-Doppelbindung erleichtern.



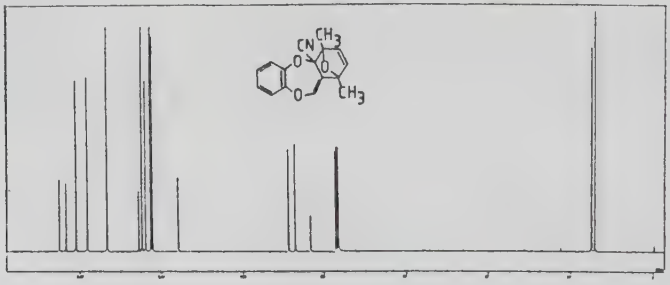
Wird das Dien selbst als Lösungsmittel verwendet, so läßt sich reines 113 in 60-proz. Ausbeute darstellen. Auch hier sind die Reaktionsbedingungen sehr mild (45 h/ 50°C).

^{1}H-NMR-Spektrum von 113 in $CDCl_3$ (TMS)



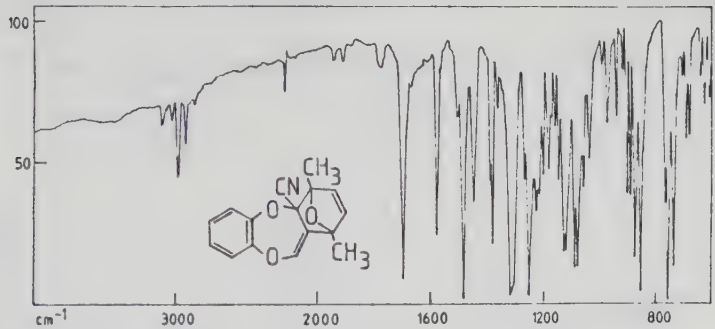
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.63 (s; 3 H, CH_3 am C-9); 1.84 (s; 3 H, CH_3 am C-1); 6.19 (d, J_{AB} = 5.5 Hz; 1 H, 11-H); 6.33 (d, J_{AB} = 5.5 Hz; 1 H, 10-H); 6.61 (s; 1 H, 7-H); 7,13 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 113 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14.33/15.17 (zwei Methyl-C), 83.21 (C-2), 86.95/88.56 (C-1/C-9), 115.79 (CN), 122.15/122.56 (zwei meta C), 123.83/124.74 (zwei para C), 125.55 (C-8), 133.29 (C-7), 138.22/141.00 (C-10/C-11), 143.48/145.13 (zwei ipso C).

IR-Spektrum (KBr) von 113



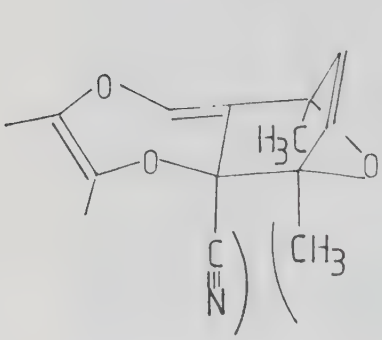
IR (KBr): 2220, w (C ≡ N), 1690 cm^{-1}, vs (C = C).

MS (70 eV): m/e = 267 (41%, M^+), 251 (1%, M-O), 241 (1%, M-C_2H_2), 225 (90%, 241-O), 224 (100%, M-CH_3CO), 171 (12%, M-C_6H_8O).

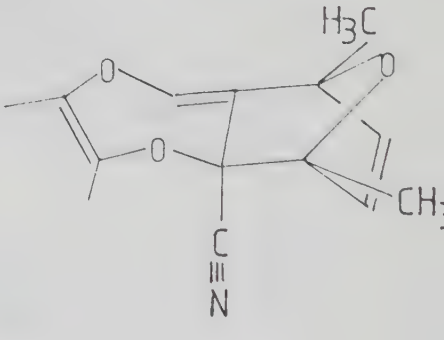
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 113 zeigt eine erstaunlich unterschiedliche chemische Verschiebung für die Protonen der beiden Methylgruppen. Sie unterscheiden sich mit 0,21 ppm doppelt so stark voneinander wie die Brückenkopfwasserstoffatome des Furanadduktes 98. Die unterschiedliche chemische Verschiebung läßt sich daher nicht allein durch induktive Effekte erklären, vielmehr muß es sich um einen Anisotropieeffekt der räumlich benachbarten Cyanofunktion handeln. Ein einfaches Stäbchenmodell von 113 zeigt hier bereits, daß nur für ein endo-Produkt, aufgrund des geringen Abstandes und des günstigen Diederwinkels der Methylgruppe zur Cyanofunktion, ein großer Anisotropieeffekt zu erwarten ist. Da die relative Lage dieser beiden Substituenten annähernd unabhängig von konformativen Änderungen des Ringsystems ist, darf man annehmen, daß zumindest für das 2,5-Dimethylfuran die Addition bevorzugt zum endo-Produkt erfolgt. Eine endo-Struktur wurde auch für das Ab-

fangprodukt des Benzo-1,2,4,6-cycloheptatetraen mit Furan angenommen [71].

Verkürzt schematisches Bild zum räumlichen Bau der endo- und exo-Produkte von 113:

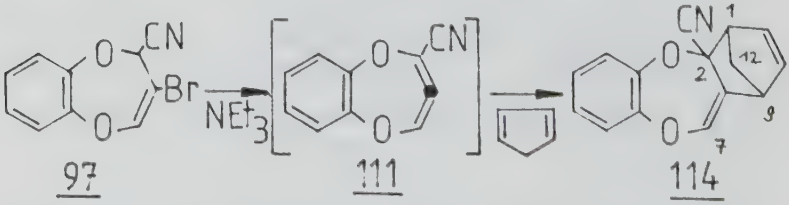


endo



exo

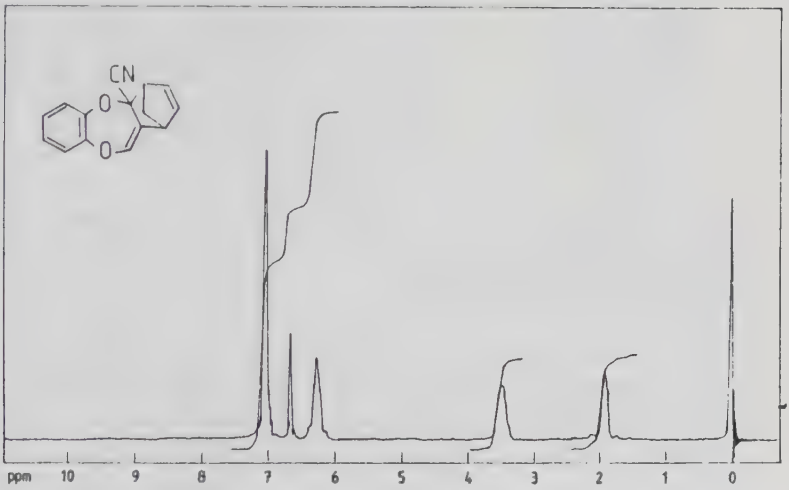
Als weitaus reaktivstes 1,3-Dien erwies sich Cyclopentadien. Bereits nach 22 h Reaktionszeit bei 50°C konnte das Addukt 114 in 68-proz. Ausbeute erhalten werden.



97 111 114

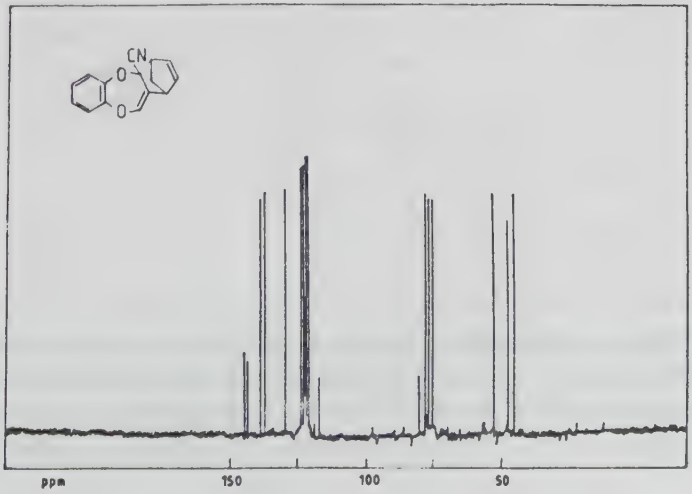
Die hohe Reaktivität des Cyclopentadiens war zu erwarten, denn es stellt unter den verwendeten Dienen die Verbindung mit der größten Elektronendichte an den reagierenden Zentren dar [72].

^{1}H-NMR-Spektrum von 114 in $CDCl_3$ (TMS)



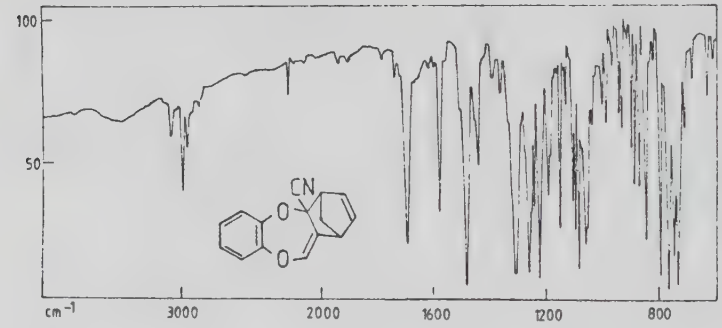
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.92 (mc; 2 H, 12-H); 3.46 (mc; 2 H, 1-H/9-H); 6.25 (mc; 2 H, 10-H/11-H); 6.65 (s; 1 H, 7-H); 7.03 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 114 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 45.75 (C-12), 48.17/53.45 (C-1/C-9), 80.66 (C-2), 117.70 (CN), 121.83/122.58 (zwei meta C), 122.95 (C-8), 123.46/124.31 (zwei para C), 130.02 (C-7), 137.48/139.02 (C-10/C-11), 144.06/145.09 (zwei ipso C).

IR-Spektrum (KBr) von 114

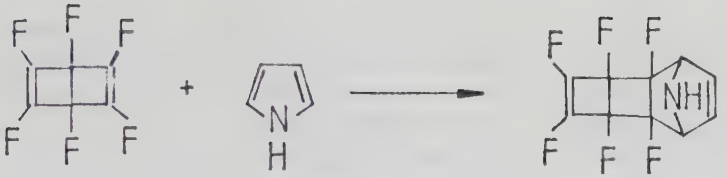


IR (KBr): 2230, w (C ≡ N), 1690 cm^{-1}, s (C = C).

MS (70 eV): m/e = 237 (100%, M^+), 236 (27%, M-H), 220 (18%, 236-O), 208 (10%, M-HCO), 181 (8%, 208-HCN), 171 (5%, M-C_5H_6), 121 (58%, 131-C_3N).

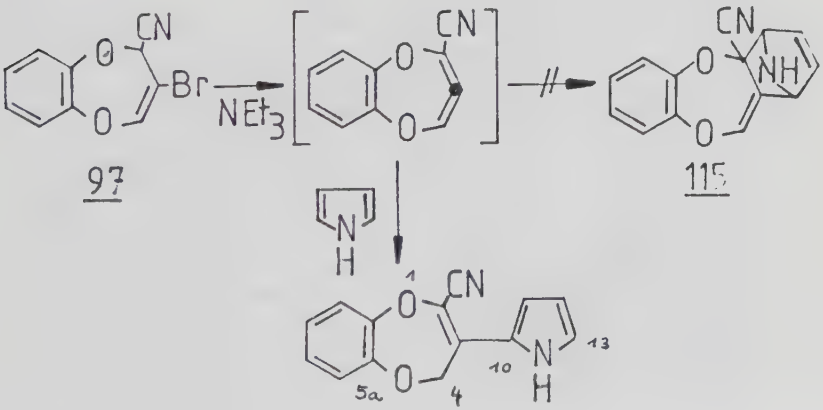
2.3.2. Reaktionen mit Pyrrolen

Im Gegensatz zu Furan reagiert Pyrrol normalerweise nicht als Dien im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion. Das meines Wissens einzige Beispiel für eine [4+2]-Cycloaddition ist seine Addition an das hochreaktive Hexafluor-Dewar-Benzol [73].



Es erschien daher durchaus möglich, daß Pyrrol auch in der Lage sein könnte, mit der hier untersuchten Allen-Zwischenstufe 111 zu reagieren.

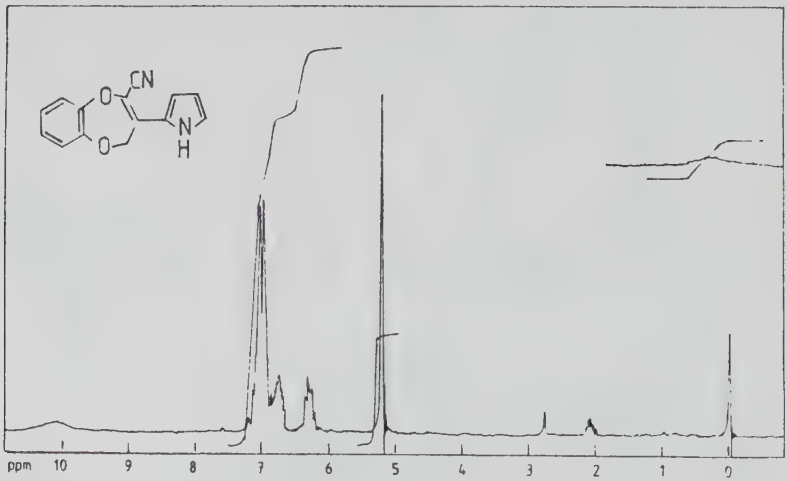
Die Umsetzung von 97 mit Triethylamin in Pyrrol lieferte nach 70 h Reaktionszeit bei 50°C in 22-proz. Ausbeute ein Produkt, das nach dem Massenspektrum eindeutig als 1:1 Addukt des intermediär gebildeten Allens mit Pyrrol identifiziert werden konnte.



Nach den spektroskopischen Daten kann es sich aber keinesfalls um das Diels-Alder-Addukt 115 handeln. Im IR-Spektrum findet man eine CN-Bande, die im Vergleich zu den bisherigen Addukten ungewöhnlich stark und um 40 cm^{-1} zu tieferen

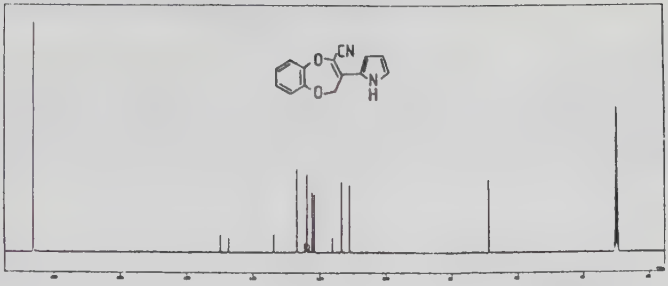
Frequenzen verschoben ist. Dies ist nur für eine konjugierte Nitrilfunktion zu erwarten, wie sie zum Beispiel in 116 vorhanden ist. Für 116 spricht auch das Fehlen der C=C-Bande bei 1690 cm^{-1}. Schließlich läßt sich der Dioxepinteil von 116 direkt mit dem Tosylat 110 vergleichen. Das scharfe Singulett der Methylengruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum besaß dort eine chemische Verschiebung von $\delta = 4{,}93$ ppm. Im isolierten Produkt findet man das entsprechende Signal bei 5,22 ppm. Struktur 116 darf damit als gesichert gelten.

^{1}H-NMR-Spektrum von 116 in $CDCl_3$/Aceton-D_6 (TMS)



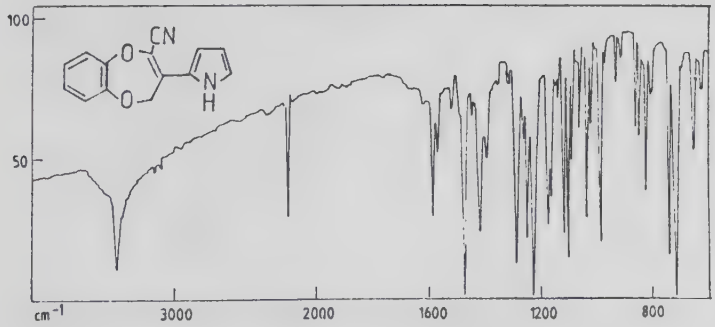
^{1}H-NMR ($CDCl_3$/Aceton-D_6): δ = 5.22 (s; 2 H, 4-H);
6.28/6.72 (m; 2 H, 11-H/12-H);
6.98 (m; 5 H, 13-H/4 Aryl-H);
10.10 (s, br.; 1 H, 14-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 116 in Aceton-D_6



^{13}C-NMR (Aceton-D_6): δ = 68.66 (C-4), 111.14/113.59 (C-11/C-12), 116.28 (CN), 121.65/122.29 (C-6/C-9), 123.15 (C-10), 123.80/127.76 (C-7/C-8), 123.97 (C-13), 124.53 (C-3), 133.70 (C-2), 147.30/149.70 (C-5a/C-9a).

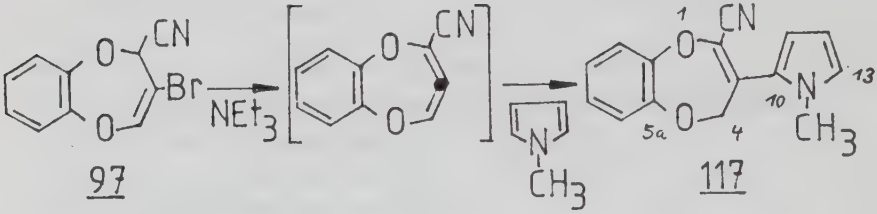
IR-Spektrum (KBr) von 116



IR (KBr): 3390, vs (N-H), 2190, s (C ≡ N), 1595 cm^{-1}, s (C = C).

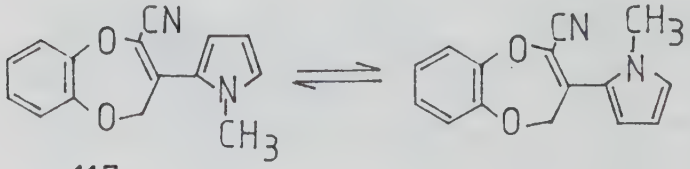
MS (70 eV): m/e = 238 (100%, M^+), 184 (7%, M-C_3H_4N), 171 (1%, M-C_4H_5N), 146 (1%, M-C_6H_4O), 92 (70%, M-$C_8H_6N_2O$).

Bei der Verwendung von N-Methylpyrrol ließ sich eine analog substituierte Verbindung 117 mit 58-proz. Ausbeute herstellen.



97 117

117 zeigt im 100 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum 27 Signale. Auffallend ist hierbei, daß sich je 12 Signale paarweise zusammenfassen lassen, während 3 Signale separiert auftreten. Diese Beobachtung läßt sich mit dem Vorliegen eines, verglichen mit dem NMR-Phänomen, langsamen Gleichgewichts zwischen der s-cis Form 117 und der s-trans Form 117a erklären.

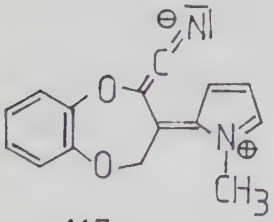


117 117a

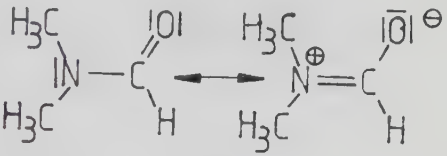
Beim Übergang von 117 zu 117a ändert sich die chemische Umgebung aller Kohlenstoffatome mit Ausnahme jener, die die beiden Heterocyclen miteinander verknüpfen. Deren Lage im ^{13}C-NMR-Spektrum muß daher unabhängig von eventuellen Konformationsgleichgewichten sein. Aufgrund der chemischen

Verschiebung des dritten Einzelsignals (121,19 ppm) wird diesem der Nitrilkohlenstoff zugeordnet.

Die Behinderung der freien Rotation längs der die Heterocyclen verknüpfenden σ-Bindung ist nicht verwunderlich, da 117 ein push-pull substituiertes konjugiertes π-System besitzt.



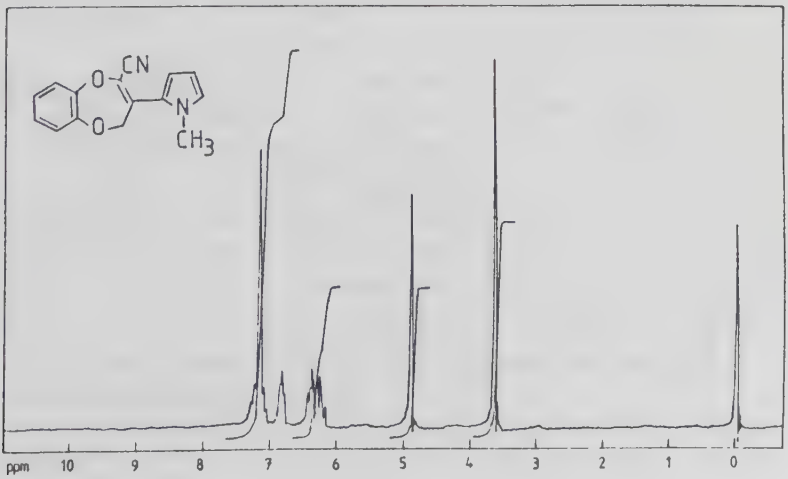
117



118

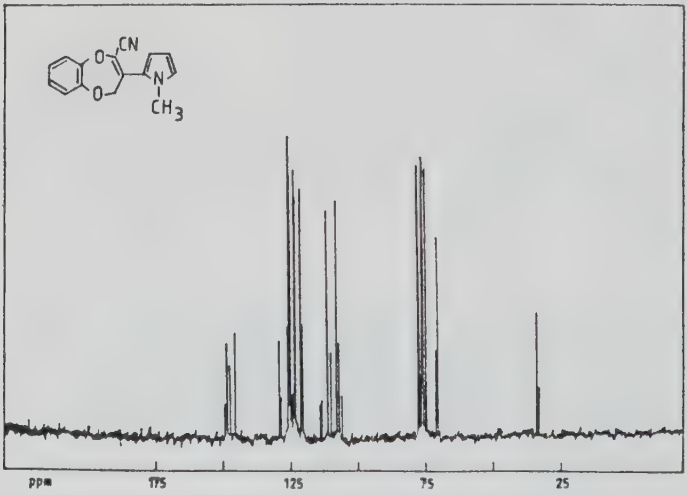
Die Behinderung von Reaktionen aufgrund von push-pull Effekten führt auch beim Dimethylformamid 118 zu chemisch unterschiedlichen Methyl-wasserstoffatomen, deren Signale selbst im 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum aufgespalten sind.

^{1}H-NMR-Spektrum von 117/117a in $CDCl_3$ (TMS)



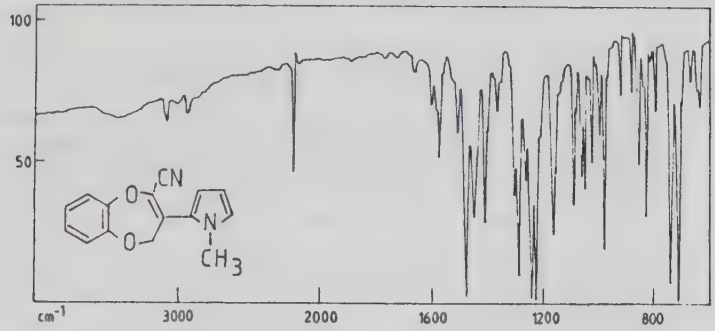
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.67 (s; 3 H, NCH_3); 4.90 (s; 2 H, 4-H); 6.27/6.40 (mc; 2 H, 11-H/12-H); 6.83 (mc; 1 H, 13-H); 7.15 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 117/117a in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 33.91/34.55 (N-Methyl-C), 71.26/71.71 (C-4), 106.87 (C-10), 107.84/108.72 (C-12), 110.84/112.18 (C-11), 114.15/114.73 (C-13), 121.13 (C-N), 121.40/121.58//123.80/123.98 (C-6/C-9), 124.50 (C-3), 125.25/125.80//125.89/126.28 (C-7/C-8), 129.04/129.38 (C-2), 145.70/147.72//148.82/149.55 (C-5a/C-9a).

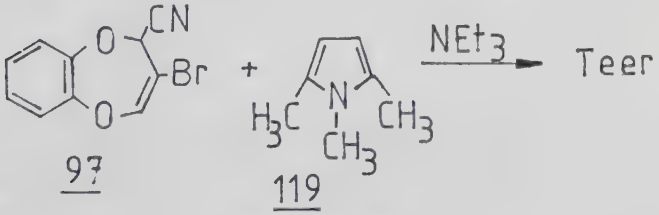
IR-Spektrum (KBr) von 117/117a



IR (KBr): 2180, s (C ≡ N), 1605, w (C = C).

MS (70 eV): m/e = 252 (67%, M^+), 198 (2%, $M-C_3H_4N$), 197 (1%, $M-C_3H_5N$), 170 (2%, 198-CO), 143 (7%, 170-HCN), 106 (100%, $M-C_8H_4NO_2$).

Um einen Überblick über den ablaufenden Reaktionsmechanismus zu bekommen und um eventuell doch noch ein Diels-Alder-Addukt zu erhalten, wurde 97 auch mit 1,2,5 Trimethylpyrrol 119 umgesetzt.



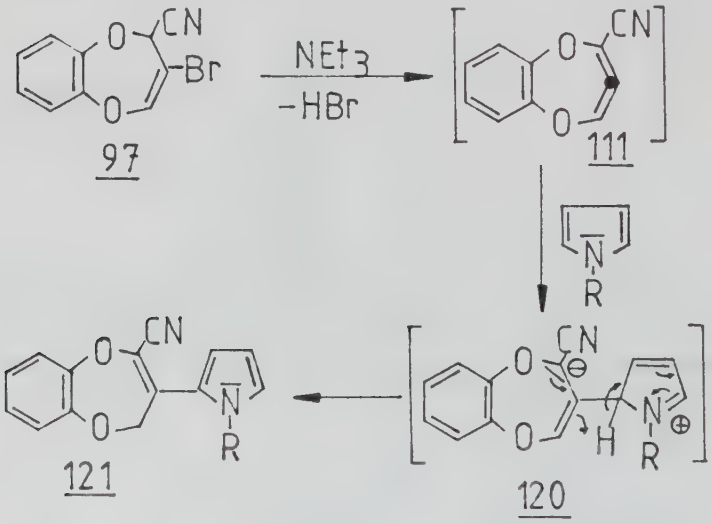
97 119

Diese Reaktion führte unter Verlust des gesamten Ausgangsmaterials aber ausschließlich zu in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkten.

Die Versuche mit substituierten Pyrrolen lassen sich daher folgendermaßen zusammenfassen:

1. Selbst aktivierte Pyrrole reagieren in keinem Fall als Dien.
2. Soweit die α-Position nicht durch Substituenten blockiert ist, erhält man stets α-substituierte Pyrrole.

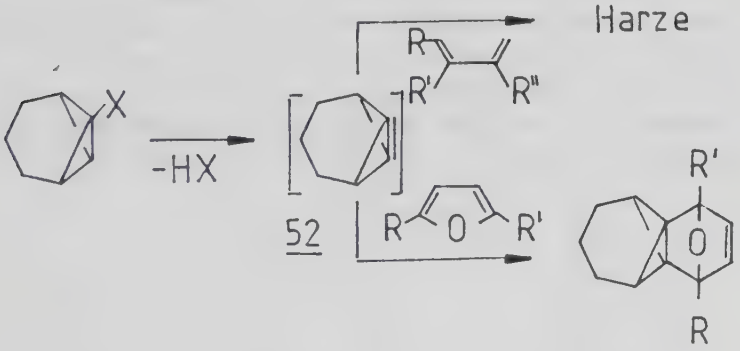
Aufgrund dieser Beobachtungen wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



Danach liefert der elektrophile Angriff des Pyrrols an das zentrale Allenkohlenstoffatom in 111 die gut stabilisierte Zwischenstufe 120, die durch basenkatalysierte 1,3-H-Verschiebung in die isolierten Endprodukte 121 übergeführt wird.

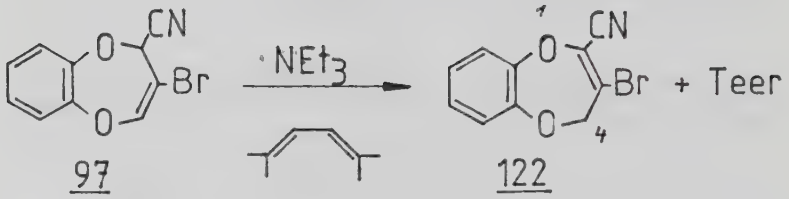
2.3.3. Reaktionen mit offenkettigen Dienen

Die Reaktion von 97 mit offenkettigen Dienen wie 2,3-Dimethyl-1,3-butadien oder 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien führte in keinem Fall zu einem Diels-Alder-Addukt.
Eine ähnliche Beobachtung machten auch G. Szeimies und Mitarbeiter [38,74] bei Abfangreaktionen des Tricyclo [4.1.0.0.^{2,7}] hept-1(7)-en 52. Diese Zwischenstufe wurde, wie in der vorliegenden Arbeit, durch baseninduzierte Eliminierung von Halogenwasserstoff in Lösung erzeugt. 52 reagierte zwar bereitwillig mit cyclischen 1,3-Dienen wie z.B. Furan, 2-Methylfuran und 2,5-Dimethylfuran, die Umsetzung mit 1,3-Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und auch 1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien lieferte aber stets nichtflüchtige Harze.



Der Vorteil cyclischer Diene liegt hier offensichtlich in der vorgebildeten cisoiden Dieneinheit, da offenkettige Diene zumeist eine transoide Konformation bevorzugen.

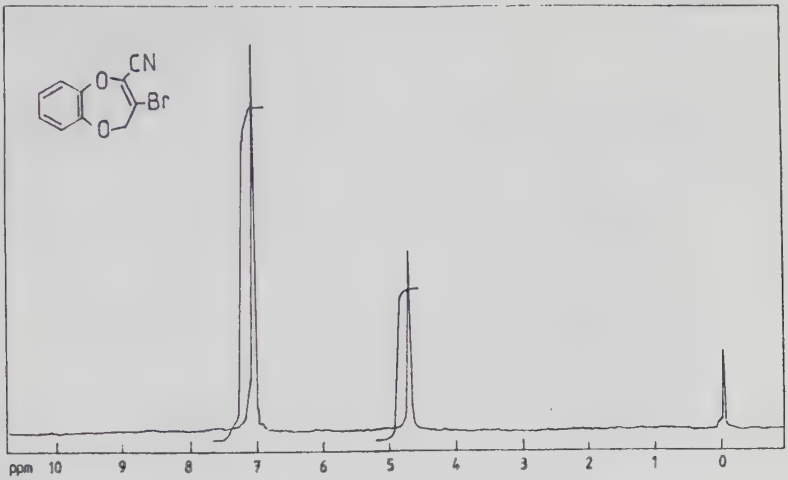
Bei der Verwendung von 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien konnte allerdings in einem Fall ein Produkt isoliert werden, dessen spektroskopische Eigenschaften auf die Struktur 122 hindeuteten.



97 122

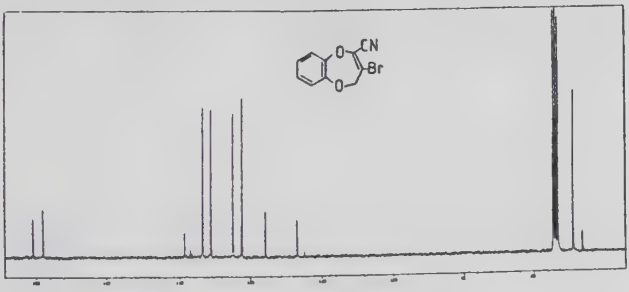
Um die tatsächliche Bildung von 122 abzusichern, wurde 97 mit einem Triethylamin-Triethylammoniumbromid-Puffer in Chloroform zur Reaktion gebracht. Bei Raumtemperatur war bereits nach 4 h kein 97 mehr vorhanden, und 122 konnte in 45-proz. Ausbeute isoliert werden. Die Struktur folgt eindeutig aus den spektroskopischen und analytischen Daten. Wie bei den bereits erwähnten Pyrrolderivaten 116 und 117 erhält man im IR-Spektrum die für α,β-ungesättigte Nitrile typische starke Absorption der CN-Dreifachbindung. Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegt das Singulett der Methylengruppe bei δ = 4.75 ppm wie erwartet bei etwas höherem Feld als das entsprechende Signal des von G. Löw dargestellten Tosylats 110 (δ = 4.93 ppm).

^{1}H-NMR-Spektrum von 122 in $CDCl_3$ (TMS)



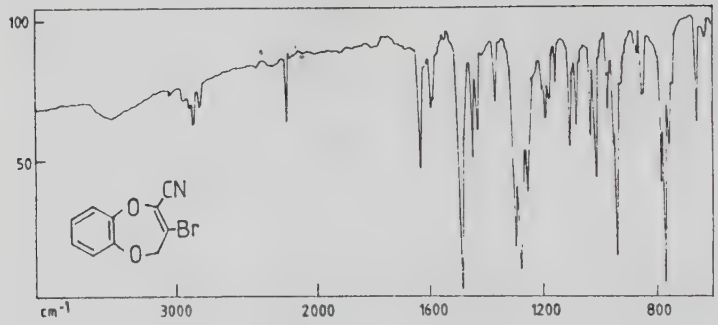
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,75 (s; 2 H, 4-H); 7.10 (mc, 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 122 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 74.43 (C-4), 113.50 (C-3), 117.94 (CN), 121.18/122.45 (C-6/C-9), 125.50/126.70 (C-7/C-8), 129.31 (C-2), 149.05/150.46 (C-5a/C-9a).

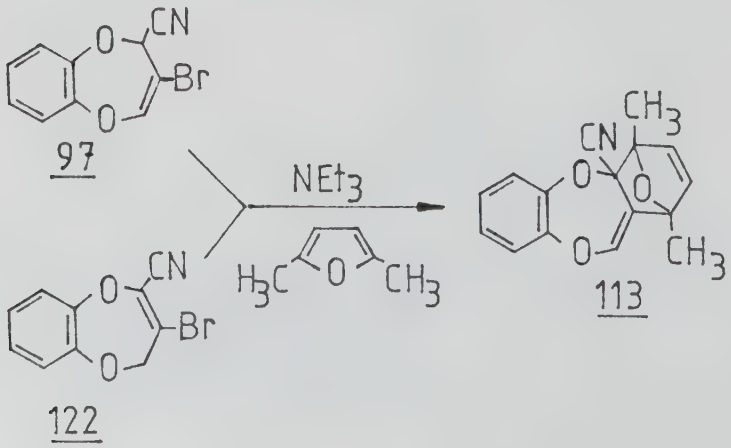
IR-Spektrum (KBr) von 122



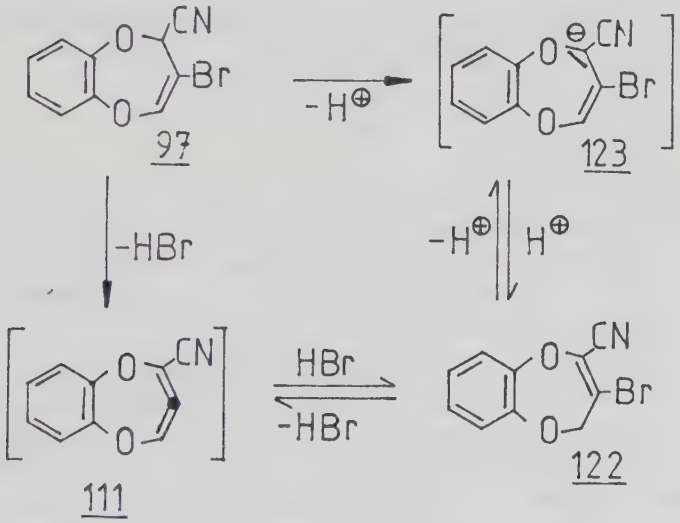
IR (KBr): 2220, m (C ≡ N), 1630 cm^{-1}, s (C = C).

MS (70 eV) m/e = 253/251 (38%, M^+), 172 (24%, M-Br), 146 (100%, M-BrCN), 118 (23%, 146-CO).

Eine vergleichende Dehydrohalogenierung von 122 in Anwesenheit von 2,5 Dimethylfuran lieferte das entsprechende Addukt 113 unter den Reaktionsbedingungen, die auch zur Darstellung von 113 aus 97 angewandt wurden.



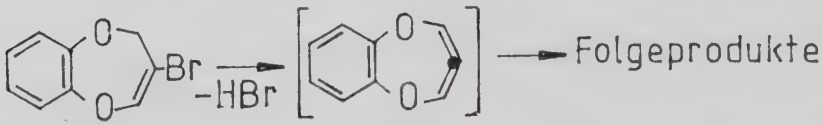
Die Identifizierung von 113 erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch sowie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe.
Die beobachtete Isomerisierung von 97 zu 122 ist für die Klärung des Reaktionsmechanismus zur Bildung der Diels-Alder-Addukte von entscheidender Bedeutung. Hierdurch wird bewiesen, daß Triethylamin in der Lage ist, in einem ersten Schritt das Ausgangsmaterial zu deprotonieren.



Dabei besteht die Möglichkeit der Bildung des stabilisierten Allylanions 123 oder der Eliminierung von Bromwasserstoff zum Allen 111. Beide Wege führen zum isolierten 122, das analog zum Tosylat 110 unter basischen Bedingungen ausschließlich gebildet wird.
Die Weiterreaktion zu einem der isolierten Diels-Alder-Addukte ist sowohl von 123 wie auch von 111 oder 122 ausgehend denkbar. In dem nachfolgend beschriebenen Konkurrenzexperiment (Kapitel 3) wird zu dieser Problematik ausführlich Stellung genommen.

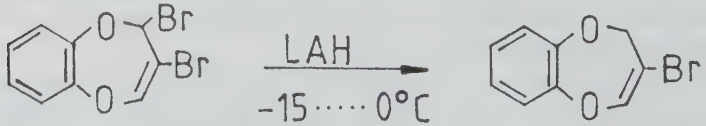
2.4. Synthese und Abfangreaktion des in Substanz nicht faßbaren Siebenring-Allens, 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin

Zur Darstellung des unsubstituierten 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepins 125 sollte sich nach den obigen Ergebnissen die Dehydrobromierung von 124 gut eignen.



124 125

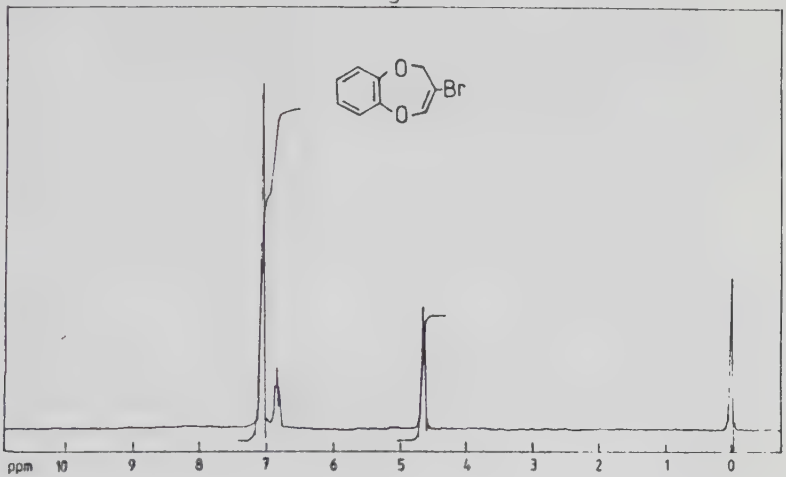
Die Darstellung von 124 wird von G. Coudert und Mitarbeiter [52] durch Reduktion der Dibromverbindung 92 beschrieben. Als Reduktionsmittel verwenden die Autoren Natriumcyanborhydrid in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und erhalten 124 in 55-proz. Ausbeute.
Aufgrund der hohen Toxizität des Natriumcyanborhydrids sowie der bekannten carcinogenen Wirkung von HMPT wurde diese Synthese neu überdacht. Eine Literaturrecherche zeigte, daß die Reduktion reaktionsfähiger Halogenolefine mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) durchaus unter Erhalt eines vinylisch gebundenen Halogens erfolgen kann [75,76]. Dabei läßt sich die Reaktivität des Lithiumalanats über die Reaktionsbedingungen gut steuern [77,78].



92 124

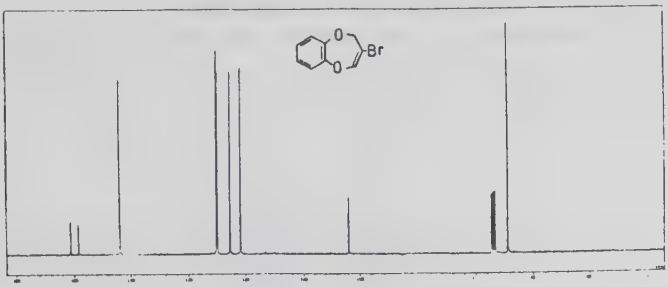
Läßt man 92 mit einer etherischen Suspension von LAH bei -15°C bis 0°C reagieren, so kann 124 in durchschnittlich 60-proz. Ausbeute isoliert werden. Die Identifizierung erfolgte anhand der mit den Literaturwerten vergleichbaren Daten, sowie durch ^{13}C-NMR- und Massenspektrum.

^{1}H-NMR-Spektrum von 124 in $CDCl_3$ (TMS)



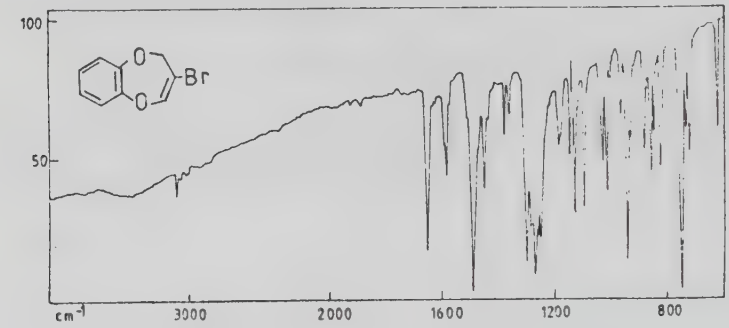
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.63 (d, ^{4}J = 2 Hz; 2 H, 2-H); 6.85 (t, ^{4}J = 2 Hz; 4-H); 7.06 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 124 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 74.41 (C-2), 101.99 (C-3), 120.92/122.73 (C-6/C-9), 124.93/125.03 (C-7/C-8), 141.87 (C-4), 149.26/150.61 (C-5a/C-9a).

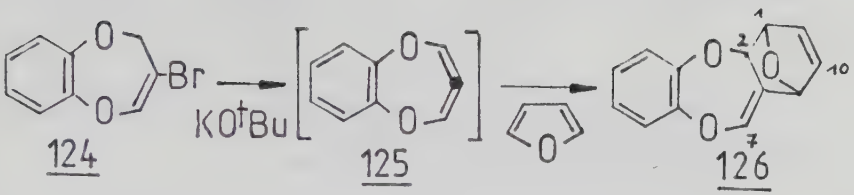
IR-Spektrum (KBr) von 124



IR (KBr): 1655 cm^{-1} (C = C).

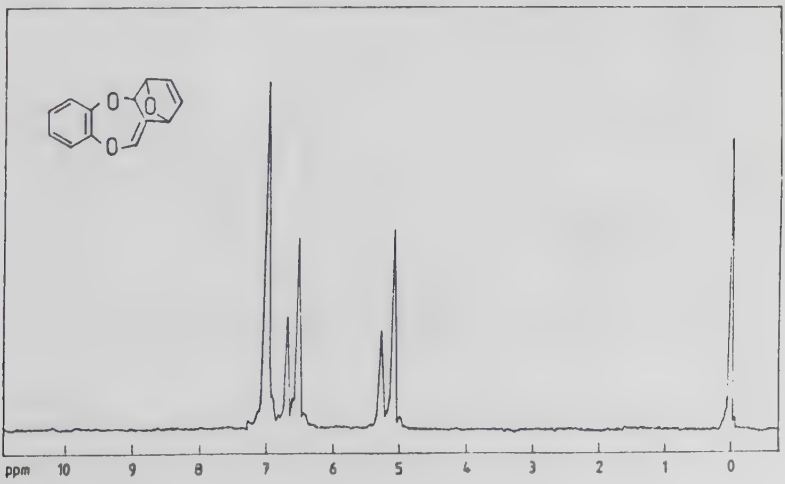
MS (70 eV): m/e = 228/226 (100%, M^+), 147 (6%, M-Br), 146 (6%, M-HBr), 122 (38%, M-C_2HBr), 121 (89%, M-C_2H_2Br).

Erste Versuche zur Darstellung von 125 aus 124 zeigten, daß Triethylamin selbst bei erhöhter Temperatur nicht in der Lage ist, 124 zu deprotonieren. Daher wurde das auch bei der Synthese homocyclischer benzoanellierter Siebenring-Allene bewährte System Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran verwendet [71]. Als Abfangreagenz kam aufgrund der notwendigen hohen Stabilität gegenüber Basen nur Furan in Frage.



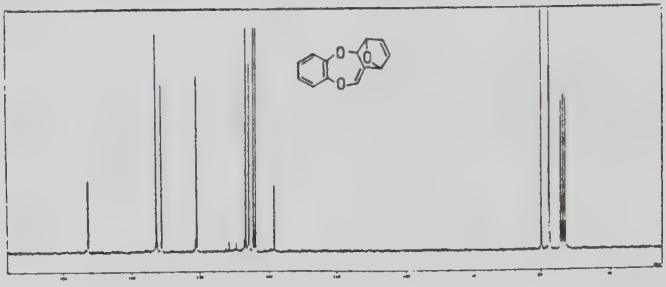
Selbst bei unterschiedlichsten Bedingungen war die Ausbeute an 126 jedoch stets gering. Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung von Furan als Lösungsmittel erzielt.
Einen Hinweis auf die Ursache der hohen Materialverluste gaben die nach der Hydrolyse der Ansätze stets schwarz gefärbten wässrigen Phasen. Offensichtlich wird 124 unter den Reaktionsbedingungen teilweise bis zum Brenzkatechin abgebaut, das in alkalisch wässriger Lösung rasch weiteroxidiert wird.
Möglicherweise addiert das intermediär gebildete 125 tert-Butanol rascher als Furan. Auf den Mechanismus dieser Reaktion wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.
Additionen von in situ gebildetem tert-Butanol an gespannte Allene sind bekannt [35,79,80].

^{1}H-NMR-Spektrum von 126 in $CDCl_3$ (TMS)



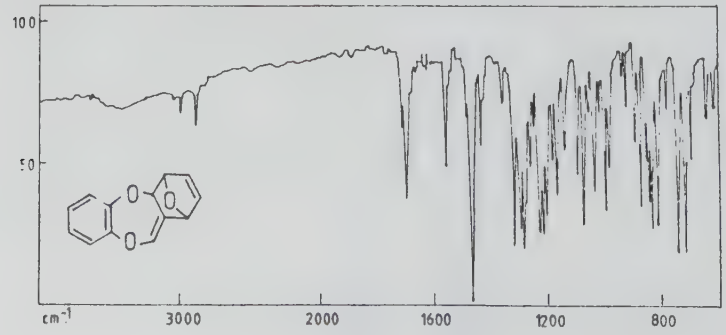
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.08 (s; 2 H, 1-H/2-H); 5.27 (s; 1 H, 9-H); 6.52 (s; 2 H, 10-H/11-H); 6.68 (s; 1 H, 7-H); 6.97 (mc; 4 H, Aryl-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 126 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 78.81/78.90 (C-1/C-2), 79.98 (C-9), 119.18 (C-8), 121.98/122.29 (zwei meta C), 122.95/123.42 (zwei para C), 130.40 (C-7), 135.57/136.36 (C-10/C-11), 146.26/146.33 (C-4/C-5).

IR-Spektrum (KBr) von 126

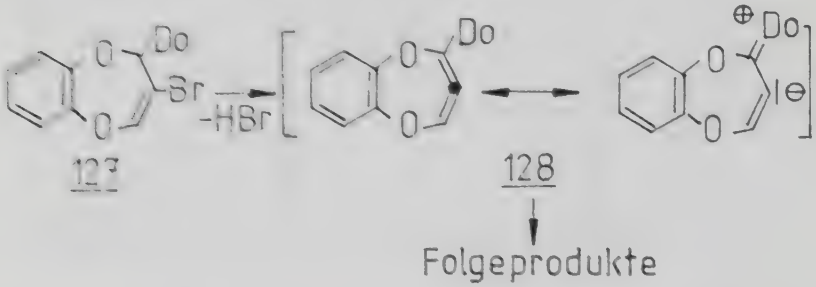


IR (KBr): 1730, m (C = C), 1710 cm^{-1}, s (C = C)

MS (70 eV): m/e = 214 (94%, M^+), 198 (24%, M-O), 185 (100%, M-HCO), 169 (10%, 198-HCO), 157 (19%, 185-CO).

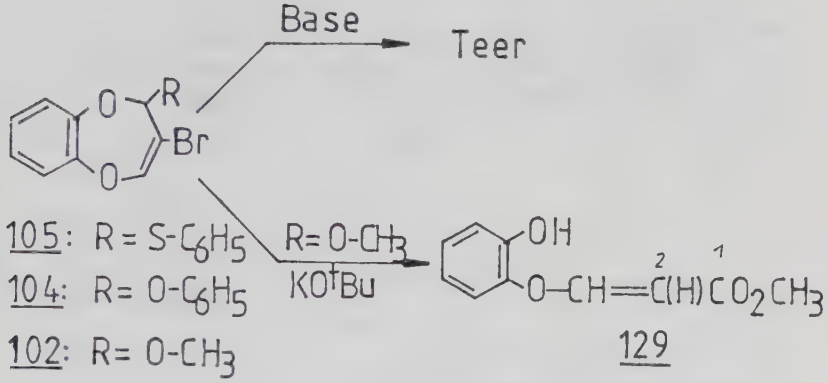
2.5. Versuche zum Nachweis donorsubstituierter 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepine

Bei der Darstellung donorsubstituierter 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepine war von vornherein mit einer noch größeren Reaktivität der Alleneinheit in 128 zu rechnen.



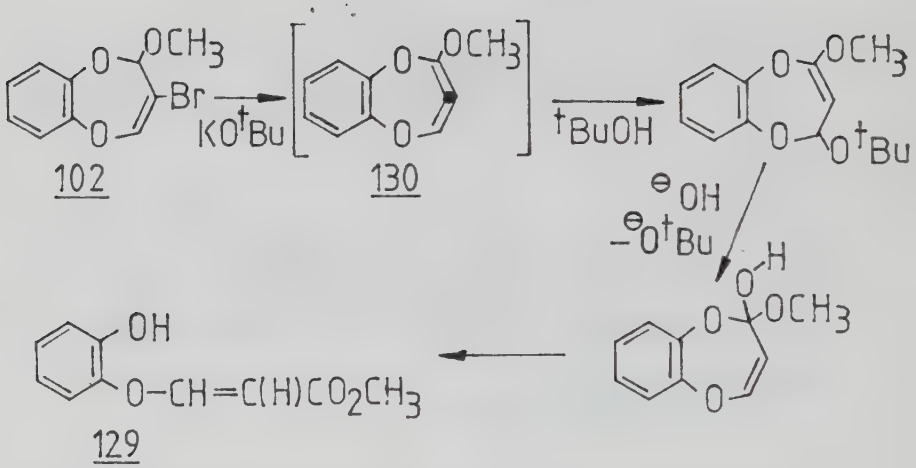
Durch den Einbau eines Donorsubstituenten wird nämlich der bereits durch die beiden Heteroatome vorhandene starke Elektronendruck auf den zentralen Allenkohlenstoff von 128 noch verstärkt. Dies zeigen Untersuchungen die insbesondere im Arbeitskreis von R. W. Saalfrank an per-donor-substituierten Allenen durchgeführt wurden [104,105]. Weiterhin führt ein Donorsubstituent nur zu einer unwesentlich erhöhten Acidität am C-2 von 127. Das zugesetzte Abfangreagenz muß daher zum einen stabil gegenüber starken Basen, zum andern aber genügend reaktiv gegenüber einer elektronenreichen Allendoppelbindung in 128 sein.

Ein Vorversuch zeigte, daß die 2-Thiophenoxy-Verbindung 105 bereits mit Triethylamin reagierte.



Ein präparativer Ansatz von 105 mit 2,5-Dimethylfuran als Abfangreagenz lieferte aber nur in organischen Lösungsmitteln unlösliche Produkte. Auch in der wässrigen Phase ließ sich nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure lediglich eine geringe Menge Acetonylaceton, das Ringöffnungsprodukt des 2,5-Dimethylfurans, nachweisen.
Die 2-Phenoxy-Verbindung 104 reagierte mit Kalium-tert-butylat in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit von Furan stets zu unlöslichen Produkten. Einen Hinweis auf die Ursache dieser Schwierigkeiten lieferte schließlich die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Dehydrohalogenierung von 102. Mit 21-proz. Ausbeute konnte hier ein Produkt isoliert werden, dessen spektroskopische und analytische Daten eindeutig auf Struktur 129 schließen lassen. Formal kann man sich 129 durch Anlagerung von Wasser an das primär aus 102 durch Abspaltung von HBr erzeugte Cycloallen 130 entstanden denken. Da die Reaktion wasserfrei und in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde, kann 129 erst bei der hydrolytischen Aufarbeitung entstanden sein. Es wird daher folgender Reaktionsmechanismus

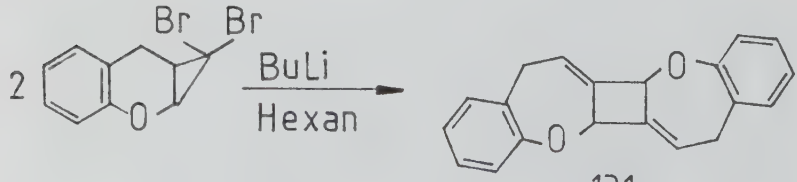
vorgeschlagen:



102 130 129

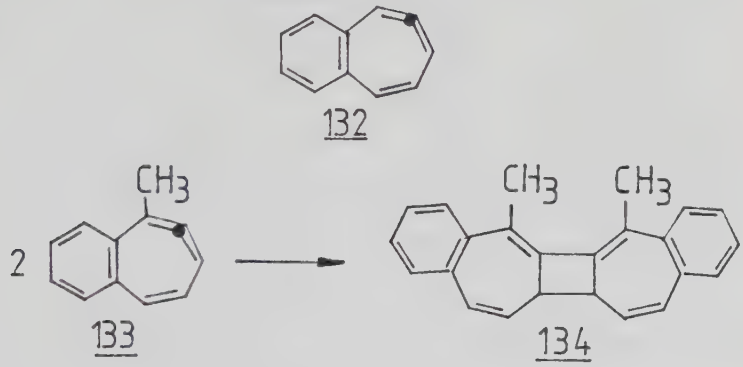
Die Zwischenstufe 130 wird demnach als tert-Butanol-Addukt abgefangen und bei der wässrigen Aufarbeitung in 129 überführt.

Bemerkenswerterweise wurde bei keinem Experiment die Bildung eines Allen-Dimeren beobachtet. Bei Abwesenheit eines Abfängers wurde stets das gesamte eingesetzte Material unter Bildung unlöslicher Produkte zerstört. Dies scheint überraschend, zumal I. Murata und Mitarbeiter [81] bei der Sythese von Valenzisomeren des 1-Benzoxepins aufgrund des Massenspektrums die Bildung eines Dimeren 131 annehmen.

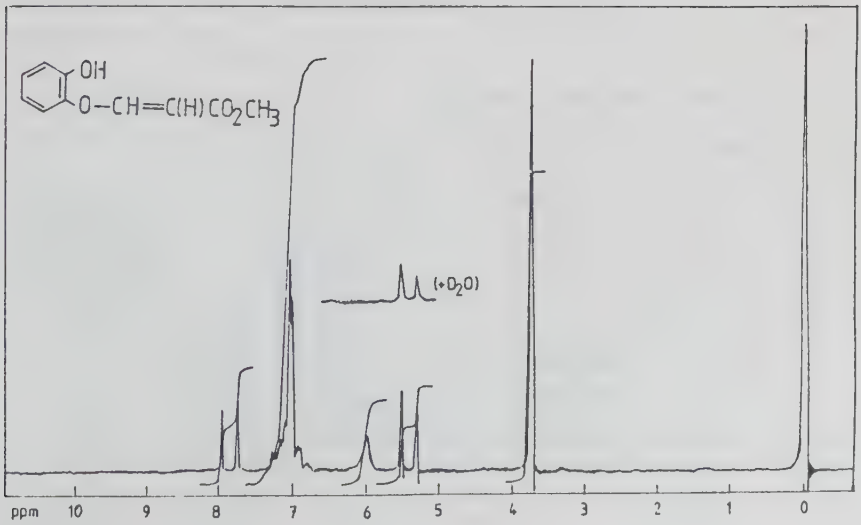


131

Nach den Beobachtungen anderer Arbeitskreise könnte die Dimerisierung eines sterisch nicht abgeschirmten reaktiven Cycloallens aber eher als Ausnahme zu sehen sein.
E. E. Waali und Mitarbeiter [71] beobachteten zum Beispiel, daß das benzoanellierte Cycloheptatetraen 132 bei Abwesenheit eines Abfangreagenz stets polymerisierte, während das Methylderivat 133 in angeblich sehr guten Ausbeuten zu 134 dimerisiert.

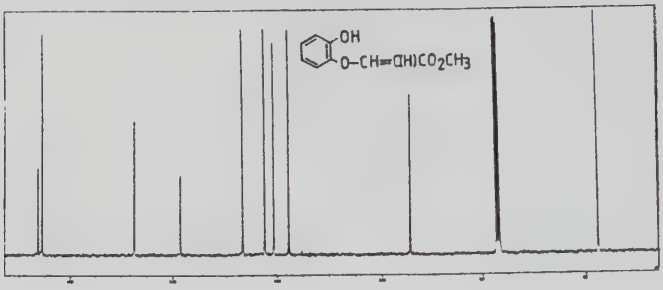


^{1}H-NMR-Spektrum von 129 in $CDCl_3$ (TMS)



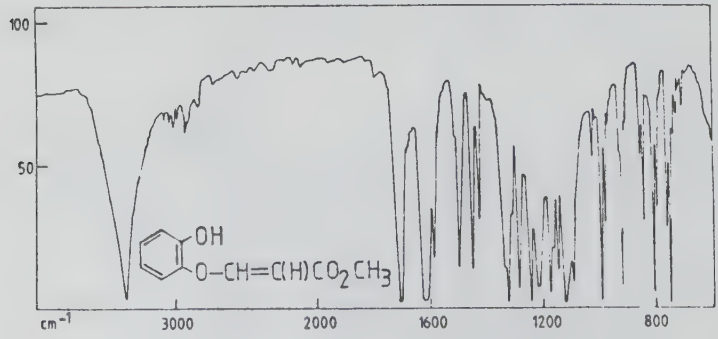
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.77 (s; 3 H, OCH_3); 5.42 (d, ^3J = 13 Hz; 1 H, 2-H); 6.03 (s, br.; 1 H, OH); 7.05 (mc; 4 H, Aryl-H); 7.87 (d, ^3J = 13 Hz; 1 H, 3-H).

^{13}C-NMR-Spektrum von 129 in $CDCl_3$ (TMS)



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 57.64 (OCH_3), 94.51 (C-2), 117.69/120.62 (zwei meta C), 122.44/126.66 (zwei para C), 138.47 (OH subst. ipso C), 147.33 (OR subst. ipso C), 165.55 (C-3), 166.40 (C-1).

IR-Spektrum (KBr) von 129



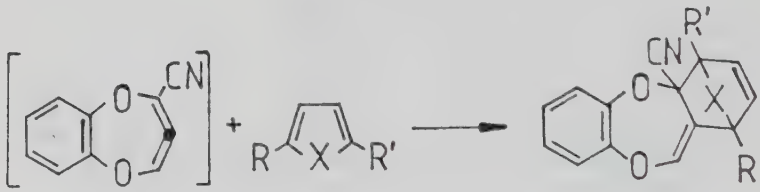
IR (KBr): 3365, vs (O-H), 1705, vs (C = O), 1615 cm^{-1}, vs (C = C).

MS (70 eV): m/e = 194 (65%, M^+), 110 (10%, M-$C_4H_4O_2$), 109 (5%, M-$C_4H_5O_2$), 85 (100%, M-$C_6H_5O_2$), 81 (6%, 109-CO).

3. DER KINETISCHE NACHWEIS VON 2,3-DEHYDRO-1,5-BENZODIOXEPIN-2-CARBONITRIL

3.1. Aussagen aus den Abfangversuchen

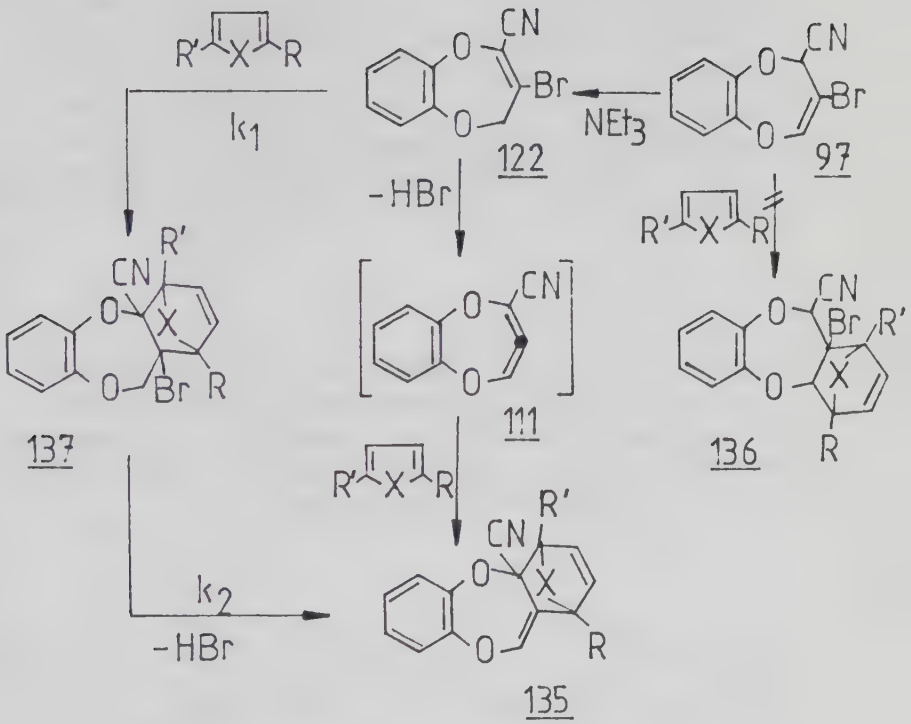
Die Bildung der Produkte des Typs 135 kann zwar als Indiz für das Auftreten des cyclischen Allens 111 gewertet werden, einen Beweis stellt sie jedoch nicht dar.



111 135

X = O; R,R' = H
R,R' = CH_3
X = CH_2; R,R' = H
X = C_2H_4; R = OCH_3,R' = H

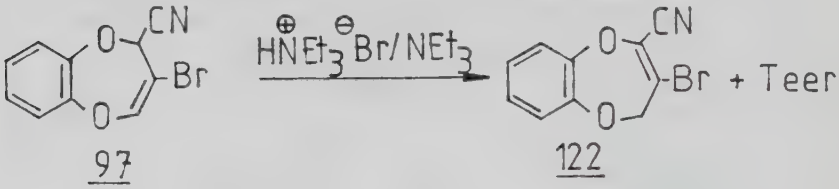
Auch die Tatsache, daß die Bildung sämtlicher Diels-Alder-Addukte nur bei Anwesenheit von Base erfolgt, schließt lediglich die primäre Addition des Ausgangsmaterials an das Dien aus.
Die Suche nach einem primären Additionsprodukt vom Typ 136 oder 137 ist jedoch im Hinblick auf eine mögliche Allen- oder Alkin-Zwischenstufe unbedingt notwendig, da sonst bei geeigneten kinetischen Verhältnissen ein Allen-Intermediat 111 nur vorgetäuscht werden könnte.



Beispielsweise wäre bei $k_1 \ll k_2$ der erste Schritt der Folgereaktion 122 → 137 → 135 geschwindigkeitsbestimmend. Die Konzentration an 137 wäre dann möglicherweise so gering, daß im Produktgemisch lediglich 135 gefunden würde. Man könnte dann zwischen einem Addukt 137 und einem möglichen Siebenring-Allen 111 nicht unterscheiden.

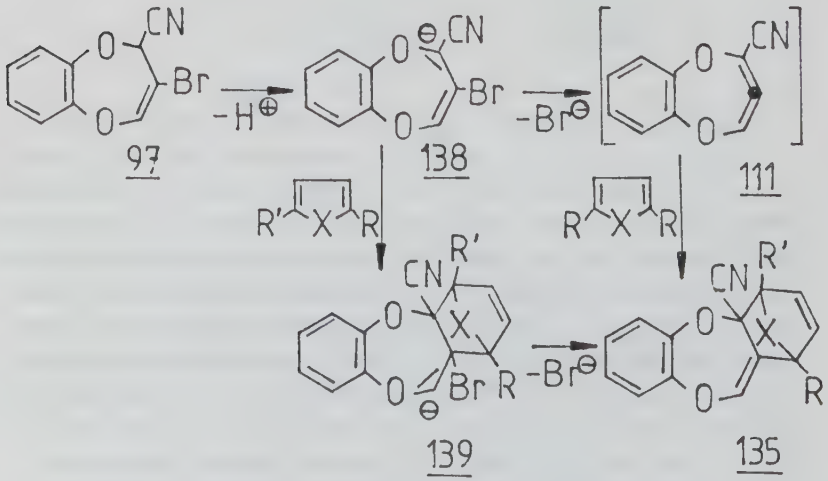
Es wurde daher für jede Allenvorstufe und alle verwendeten Diene unter den üblichen Reaktionsbedingungen untersucht, ob die Vorstufe auch ohne Basenzusatz mit dem Abfänger reagiert. In allen Fällen wurden jedoch lediglich die Aus-

gangsmaterialien zurückisoliert.
Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus war auch die Beobachtung bedeutsam, daß die 2H-Vorstufe 97 in Gegenwart von Base quantitativ in das 4H-Isomere 122 umlagert.



97 122

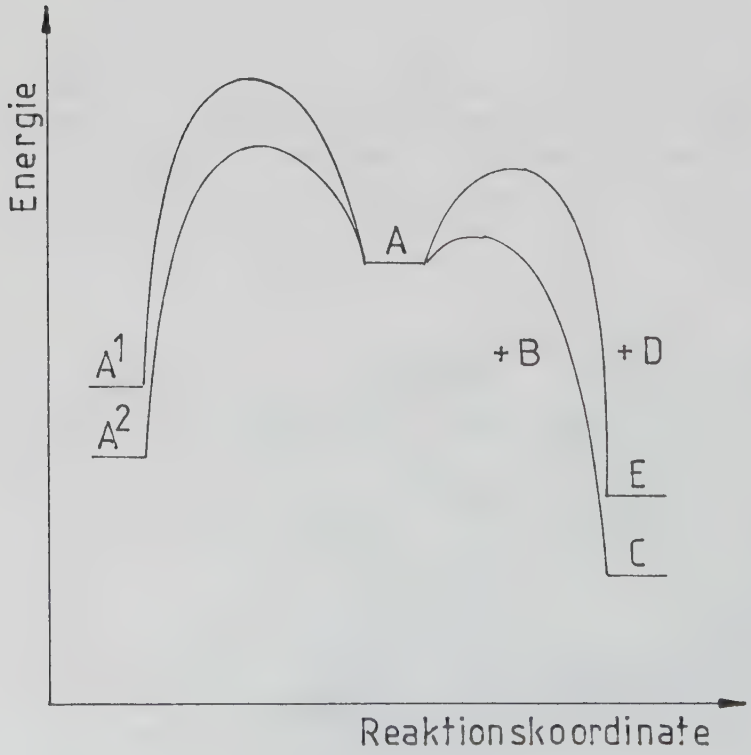
Dies zeigt zum einen, daß Triethylamin in der Lage ist, die Vorstufen 97 und 122 zu deprotonieren. Andererseits kann dies dahingehend interpretiert werden, daß der primäre Reaktionsschritt bei den Abfangversuchen die Bildung des stabilisierten Allylanions 138 darstellt.



Bei Variation der Abgangsgruppe (hier: Bromid) kann aber durch Konkurrenzversuche eindeutig bewiesen werden, ob tatsächlich 111 als Zwischenstufe auftritt, oder ob die Reaktion möglicherweise über 139 zum Endprodukt 135 läuft. Eine übereinstimmende Kokurrenzkonstante ist für unterschiedliche Ausgangsmaterialien nämlich nur dann zu erwarten wenn das gebildete Intermediat keine Abgangsgruppe enthält und somit ein Allen 111 sein muß.

3.2. Physikalisch chemische Grundlagen

Bei einem Konkurrenzexperiment setzt man eine reaktive Spezies (A) in Gegenwart eines Gemisches zweier Reaktanten (B,D) frei und mißt anhand der Produktzusammensetzung (C,E) die Selektivität der Zwischenstufe A. Diese muß einerseits unabhängig von der Darstellungsmethode des Intermediates (z.B. Ausgangsmaterialien A^1 oder A^2) sein, andererseits darf sie nicht durch das Molverhältnis der Konkurrenzpartner (z.B. B oder D) beeinflußt werden.



Kinetisch betrachtet stellen Konkurrenzversuche Parallel-

reaktionen zweiter Ordnung dar:

$$A + B \xrightarrow{k_1} C + \ldots\ldots$$

$$A + D \xrightarrow{k_2} E + \ldots\ldots$$

Dabei steht A für die Konzentration des Intermediates, B und D für die der Konkurrenzpartner. C und E stellen die Konzentration der Endprodukte dar.
Die Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich als

$$-\left(\frac{dB}{dt}\right) = k_1 \cdot A \cdot B \quad (I)$$

$$\text{und} -\left(\frac{dD}{dt}\right) = k_2 \cdot A \cdot D \quad (II)$$

Division von (I) durch (II) ergibt:

$$\frac{dB}{dD} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{B}{D}$$

Hieraus folgt:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{dB}{B} \cdot \frac{D}{dD} = \frac{d\ln B}{d\ln D} \quad (III)$$

Der Übergang vom Differential zu endlichen Differenzen und vom natürlichen in den dekadischen Logarithmus liefert schließlich die allgemeingültige Beziehung:

$$K = \frac{\log B_o - \log B}{\log D_o - \log D} \quad (IV)$$

(B_o und D_o stehen für die Anfangskonzentrationen der Konkurrenzpartner.)

Da der Verbrauch der Konkurrenzpartner B und D exakt der Bildung der Produkte C und E entspricht, folgt weiterhin:

$$\kappa = \frac{\log B_o - \log (B_o - C)}{\log D_o - \log (D_o - E)} \quad (V)$$

Werden die Konkurrenzpartner B und D in großem Überschuß zur reaktiven Zwischenstufe A verwendet, so läßt sich die Beziehung (III) weiter vereinfachen.

Wegen $-\left(\frac{dB}{dt}\right) = \frac{dC}{dt}$ und $-\left(\frac{dD}{dt}\right) = \frac{dE}{dt}$ gilt auch

$$\frac{dB}{dD} = \frac{dC}{dE}$$

Mit Gleichung (III) folgt dann unmittelbar für die Konkurrenzkonstante ("Kappa"):

$$\kappa = \frac{dC}{B} \cdot \frac{D}{dE} \quad (VI)$$

Unter den genannten Voraussetzungen ($B_o \gg C$; $D_o \gg E$) ändert sich die Konzentration von B und D praktisch nicht, so daß angenähert gilt:

$$B = B_o \quad \text{und} \quad D = D_o$$

Mit Gleichung (VI) ergibt sich beim Übergang vom Differential zu endlichen Differenzen die bei der graphischen Auswertung üblicherweise angewandte Beziehung

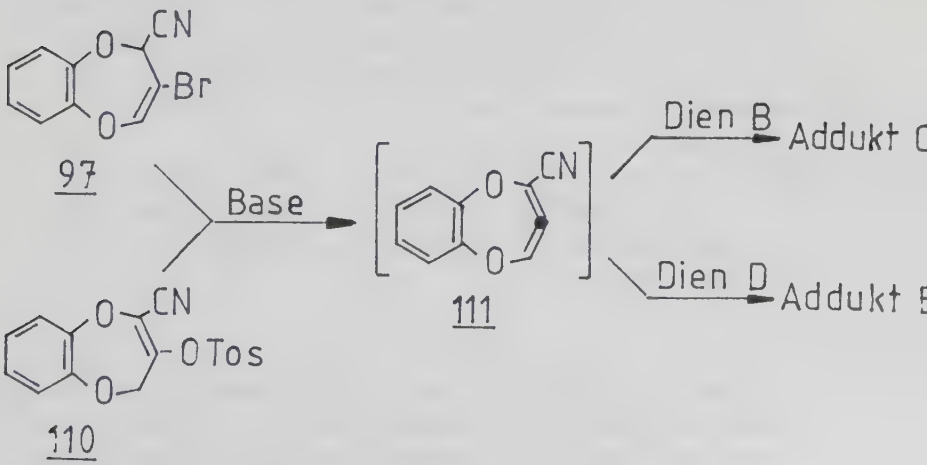
$$\kappa' = \frac{D_o}{B_o} \cdot \frac{C}{E} \quad (VII)$$

als eingeschränkt gültige Gleichung zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten.

3.3. Auswahl geeigneter Systeme

3.3.1. Allgemeine Voraussetzungen

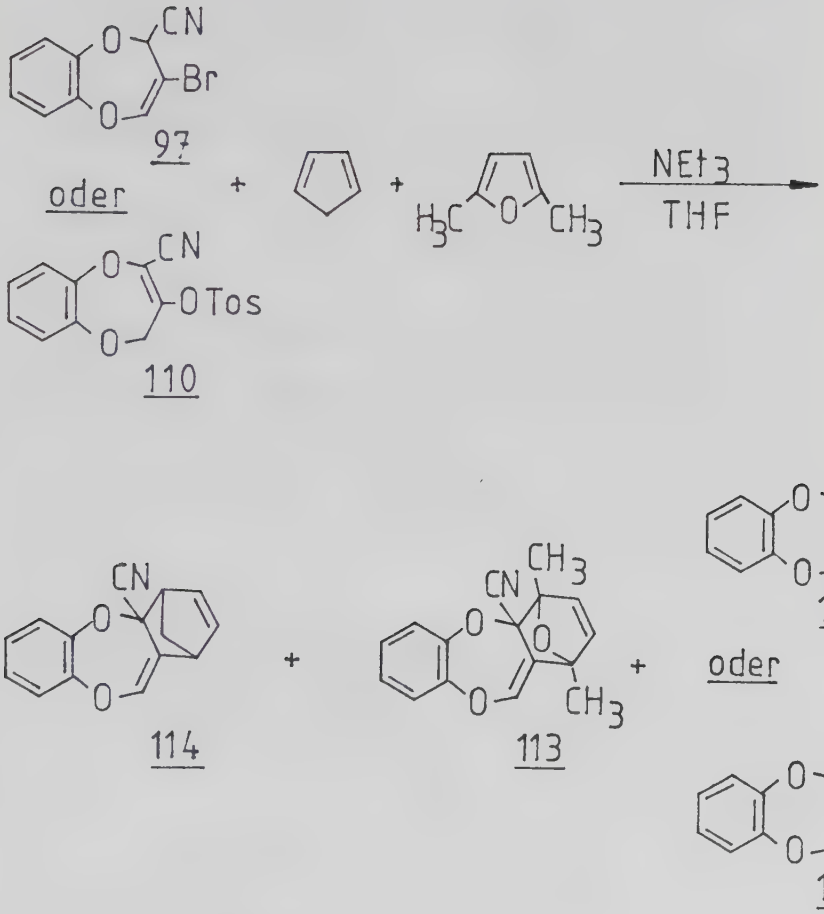
Wie man leicht aus Gleichung (V) bzw. (VII) entnehmen kann, ist für die Ermittlung der Konkurrenzkonstante K die genaue molare Zsammensetzung der Ausgangsstoffe und der Endprodukte erforderlich. Als schnelle und zuverlässige Bestimmungsmethode bietet sich die Protonenkernresonanz an, da hier bei zusätzlicher Einwaage eines geeigneten Standards unmittelbar auf die Konzentrationen der Komponenten geschlossen werden kann. Für die Versuche standen als unabhängige Allenvorstufen das 2H-3Brom-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97 sowie das nach den Vorschriften von G. Löw [8] hergestellte 4H-3Tosyl-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 110 zur Verfügung. Das zu 97 analoge 2H-3-Chlor-1,5-benzodioxepin, das ebenfalls zur Darstellung von 111 geeignet sein sollte, war auf dem hier angewandten Syntheseweg leider nicht zugänglich.



Die Diene mußten so gewählt werden, daß bei genügend hohen Umsätzen eine möglichst ohne Nebenprodukte ablaufende Reaktion gewährleistet war. Schließlich mußte sichergestellt werden, daß die in hohem Überschuß verwendeten Diene leicht und vollständig von den Produkten abzutrennen waren und daß weiterhin bei der Aufarbeitung kein einseitiger Materialverlust auftrat.

3.3.2. Cyclopentadien und 2,5-Dimethylfuran als Konkurrenzpartner

Bei der Verwendung von Cyclopentadien und 2,5-Dimethylfuran als Konkurrenzpartner waren alle obigen Voraussetzungen erfüllt. Zur Versuchsdurchführung wurde zunächst die 3-Brom-Verbindung 97 in Tetrahydrofuran mit Triethylamin dehydrohalogeniert und mit fünf unterschiedlichen Gemischen aus Cyclopentadien und 2,5-Dimethylfuran umgesetzt (genaue Zusammensetzung der Diengemische: siehe Wertetabelle Kap. 7.1). Nach 16 h wurde die Reaktion durch Hydrolyse gestoppt, das Gemisch aufgearbeitet und die überschüssigen Diene im Vakkum entfernt. Der Rückstand enthielt das Cyclopentedienaddukt 114, das 2,5-Dimethylfuranaddukt 113 und Ausgangsmaterial, welches in Übereinstimmung mit den vorher gemachten Beobachtungen (vgl. Kap. 2.3.3) vollständig zu 122 isomerisiert war.
Die 3-Tosyl-Verbindung 110 wurde in analoger Weise mit fünf unterschiedlichen Diengemischen umgesetzt und lieferte neben den Addukten 114 und 113 ebenfalls Ausgangsmaterial 110 zurück.



Die Produktzusammensetzung wurde durch Integration der ^{1}H-NMR-Signale der Brückenkopfwasserstoffe des Cyclopentadienaddukts (δ = 3,47 ppm), sowie der teilweise überlagerten Signalgruppe bei δ = 1,63 bis 1,92 ppm (Methylbrük-

kenköpfe von 113: δ = 1,63 und 1,83 ppm; Methylenbrücke von 114: δ = 1,92 ppm) bestimmt. Hierzu wurde eine definierte Menge Dichlormethan (durchschnittlich 100 mg) als Standard eingewogen.
Um den Integrationsfehler zu minimieren, wurde für die Berechnungen der arithmetische Mittelwert aus 10 Integrationen verwendet.
Zusätzlich wurde sichergestellt, daß Cyclopentadien nicht mit 2,5-Dimethylfuran Reaktionen eingeht.

3.3.2.1. Rechnerische Ermittlung der Konkurrenzkonstanten

Hierfür wurde die allgemeingültige Beziehung (V) verwendet:

$$K = \frac{\log B_o - \log (B_o - C)}{\log D_o - \log (D_o - E)}$$

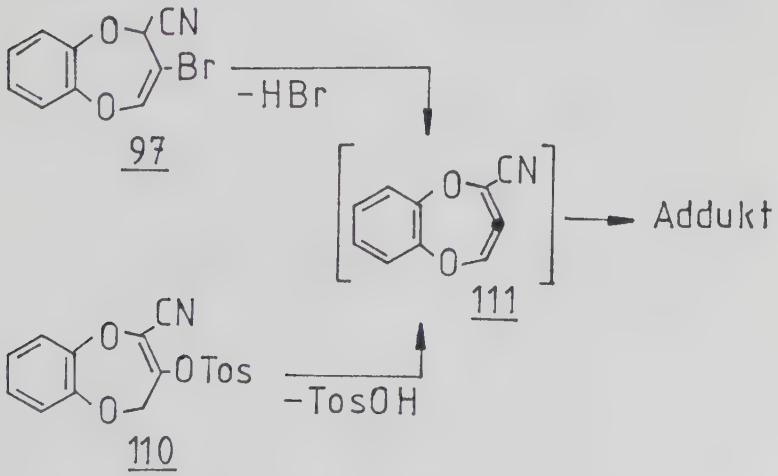
B_o: Anfangskonzentration an Cyclopentadien
C : Endkonzentration an Cyclopentadienaddukt
D_o: Anfangskonzentration an 2,5-Dimethylfuran
E : Endkonzentration an 2,5-Dimethylfuranaddukt

Tabelle *)

Allenvorstufe	Konkurrenzkonstante K (arithm. Mittel +/- Standardabw.)
97	1,57 +/- 0,20
110	1,57 +/- 0,19

(*) zur Berechnung von K aus den gemessenen Konzentrationen siehe Wertetabelle Kap. 7.1).

Das Reaktionsverhalten der gesuchten Allenzwischenstufe 111 wurde unter standardisierten Bedingungen getestet, wobei zum einen die Allenvorstufe, zum anderen das Abfängerverhältnis variiert wurde. Für je 5 Meßpunkte (= 5 unterschiedliche Abfängerverhältnisse pro Allenvorstufe) erhielt man im Falle der Bromverbindung 97 eine Konkurrenzkonstante von 1,57 +/- 0,20. Für das Tosylat 110 ergab sich ein Wert von 1,57 +/- 0,19.
Diese hervorragende Übereinstimmung kann als Beweis für das Auftreten einer brom- bzw. tosylat-freien Zwischenstufe angesehen werden. Berücksichtigt man die Ergebnisse, die aus den Abfangversuchen gewonnen wurden (vgl. Kapitel 3.1), dann müssen die Vorstufen 97 und 110 vor der Reaktion mit den Dienen Bromwasserstoff bzw. p-Toluolsulfonsäure eliminiert haben. Angesichts der Struktur der isolierten Produkte darf somit das Auftreten des Siebenring-Allens 111 als erwiesen betrachtet werden.



Die Berechnung der Konkurrenzkonstanten kann daher ohne Rücksicht auf die Allenvorstufe erfolgen. Sie ergibt bei

99,7% statistischer Sicherheit einen Wert von

$$K = 1,57 +/- 0,24.$$

Der niedrige Wert von K weist darauf hin, daß die Zwischenstufe 111 unter den gewählten Bedingungen äußerst reaktiv und wenig selektiv ist.

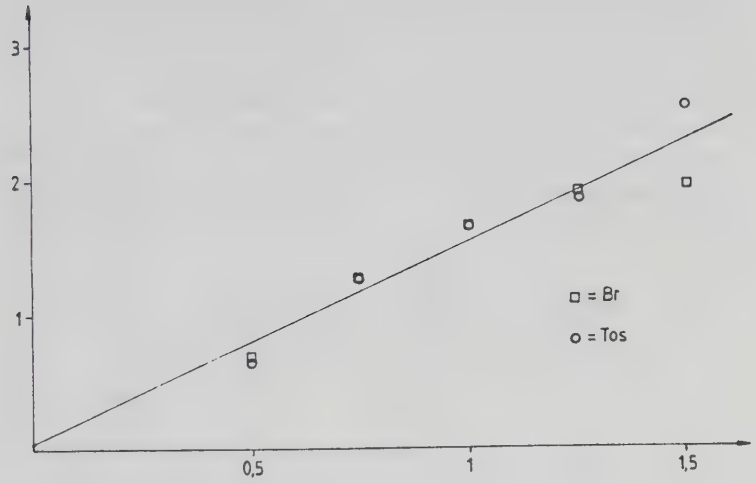
3.3.2.2. Graphische Auswertung

Neben der rechnerisch exakten Lösung ist unter der Voraussetzung eines großen Dienüberschusses auch die graphische Ermittlung von K möglich. Diese Bedingung war im vorliegenden Fall zwar nicht ideal erfüllt (die Dienkonzentrationen waren viermal so groß wie die der Allenvorstufen), das Ergebnis befindet sich aber in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem errechneten Wert.
Gleichung (VII) (Kapitel 3.2) läßt sich in eine Geradengleichung umformen:

$$\frac{C}{E} = K' \cdot \frac{B_o}{D_o} \quad \text{(VIII)}$$

wobei
C = Endkonzentration an Cyclopentadienaddukt
E = Endkonzentration an 2,5-Dimethylfuranaddukt
B_o = Anfangskonzentration an Cyclopentadien
D_o = Anfangskonzentration an 2,5-Dimethylfuran

(VIII) stellt eine Nullpunktsgerade der Steigung K' dar. Man erhält folgendes Bild:



Die zugehörige Gerade wurde durch lineare Regression ermittelt und genügt folgender Gleichung:

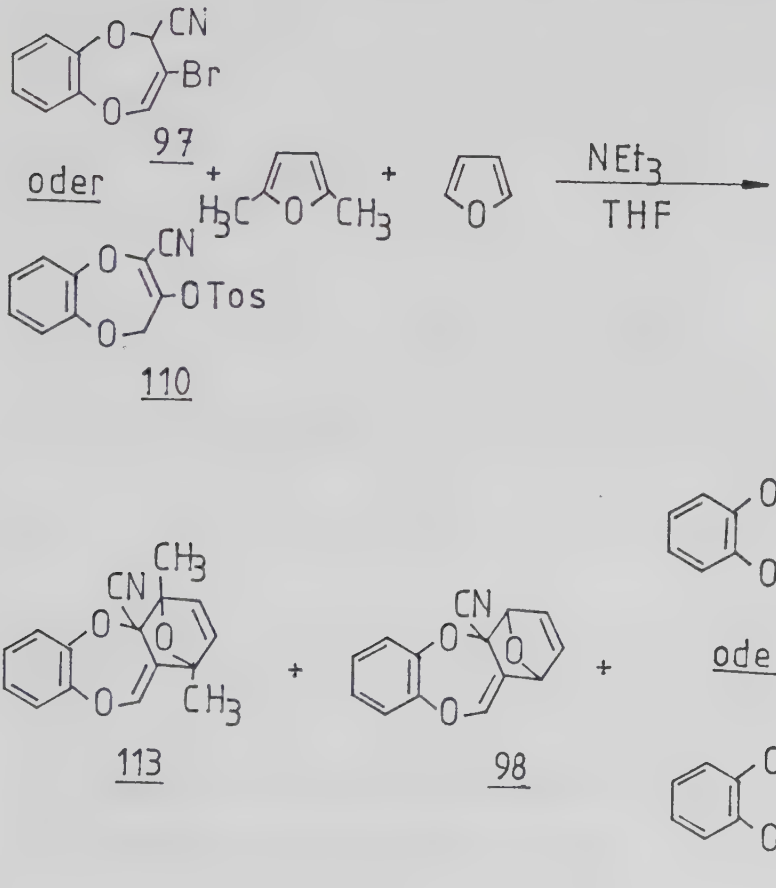
$$\frac{C}{E} = 1{,}50 \cdot \frac{B_o}{D_o} + 0{,}03$$

Dabei zeigt r = 0,96, daß sich die Werte zuverlässig korrelieren lassen (vgl. Fehlerrechnung, Kapitel 7.2). Das heißt, daß sich graphisch eine Konkurrenzkonstante von $K' = 1{,}50$ ergibt. Der Achsenabschnitt von 0,03 weicht nur unerheblich vom Idealwert 0 ab, so daß man innerhalb der Meßgenauigkeit tatsächlich die erwartete Nullpunktsgerade erhält.

R. Huisgen weist in einem Artikel über den kinetischen Nachweis reaktiver Zwischenstufen [82] darauf hin, daß bei Konkurrenzkonstanten im Bereich von 0,5 bis 2,0 die Beteiligung diffusionskontrollierter Prozesse nicht ausgeschlossen werden kann.
Im vorliegenden Fall ist die Fehlerbreite selbst bei sehr hoher statistischer Sicherheit zwar sehr gering, so daß eine Verfälschung des Ergebnisses durch diffusionskontrollierte Prozesse ausgeschlossen scheint, letzte Zweifel können aber nur durch ein weiteres unabhängiges Experiment beseitigt werden.

3.3.3. 2,5-Dimethylfuran und Furan als Konkurrenzpartner

Bei der analog zu Kapitel 3.3.2. durchgeführten Umsetzung von 111 mit 2,5-Dimethylfuran und Furan ergab die Produktanalyse folgendes Gemisch:



In diesem Fall erfolgte die Ermittlung der Konzentrationen der gebildeten Addukte durch Integration der ^{1}H-NMR-Signale der Brückenkopfsubstituenten von 113 und 98 (113: δ = 1,63 und 1,83 ppm; 98: δ = 5,3 und 5,42 ppm). Als Standard wurde 1,4-Dioxan eingewogen (jeweils etwa 100 mg).
Die Meßwerte verstehen sich wiederum als Mittelwerte aus 10 Integrationen. Außerdem wurde sichergestellt, daß die verwendeten Diene unter den gewählten Bedingungen keine Reaktionen miteinander eingehen.

3.3.3.1. Rechnerische Ermittlung der Konkurrenzkonstanten

Auch hier erfolgte die Auswertung nach Gleichung (V):

$$K = \frac{\log B_o - \log (B_o - C)}{\log D_o - \log (D_o - E)}$$

B_o: Anfangskonzentration an 2,5-Dimethylfuran
C : Endkonzentration an 2,5-Dimethylfuranaddukt
D_o: Anfangskonzentration an Furan
E : Endkonzentration an Furanaddukt

Tabelle *)

Allenvorstufe	Konkurrenzkonstante K (arithm. Mittel +/- Standardabw.)
97	17,9 +/- 0,4
110	18,2 +/- 0,4

(*) zur Berechnung von K aus den gemessenen Konzentrationen siehe Wertetabelle Kap. 7.1).

Analog zum vorhergehenden Versuch wurde aus der Bromverbindung 97 und dem Tosylat 110 das Intermediat freigesetzt und mit je 5 verschiedenen Gemischen aus Furan und 2,5-Dimethylfuran zur Reaktion gebracht. Für die Bromverbindung 97 erhielt man jetzt eine Konkurrenzkonstante $K = 17,9 +/- 0,4$. Das Tosylat 110 lieferte 18,2 +/- 0,4. Dieses Experiment bestätigt in allen Punkten das Ergebnis des ersten Konkurrenzversuchs:
Die potentiellen Allenvorstufen verlieren unter der Einwirkung von Triethylamin primär Bromwasserstoff bzw. p-Toluolsulfonsäure. Die freigesetzte Zwischenstufe reagiert dann in einem zweiten Schritt mit den angebotenen Dienen zu den isolierten Endprodukten.
Die Berücksichtigung aller Meßpunkte ergibt mit 99,7% statistischer Sicherheit eine Konkurrenzkonstante von

$$K = 18,0 +/- 0,5$$

Dieser deutlich höhere Wert zeigt, daß das Intermediat mit dem Diengemisch aus 2,5-Dimethylfuran und Furan erheblich selektiver als mit Cyclopentadien/2,5-Dimethylfuran reagiert. Die Möglichkeit einer diffusionskontrollierten Reaktion scheidet daher aus.

3.3.3.2. Graphische Auswertung

Die rechnerische Ermittlung von K nach der allgemeingültigen Beziehung (V) wurde auch in diesem Fall durch die anschaulichere graphische Bestimmung ergänzt. Der hierfür notwendige Überschuß an Dien, verglichen mit der aktuellen Konzentration an reaktiver Zwischenstufe war in erster Näherung erfüllt (Molverhältnis von Diengemisch zu Allenvorstufe = 8 : 1).
Die Bestimmungsgleichung für K' lautet jetzt:

$$\frac{C}{E} = K' \cdot \frac{B_o}{D_o} \qquad \text{(VIII)}$$

mit

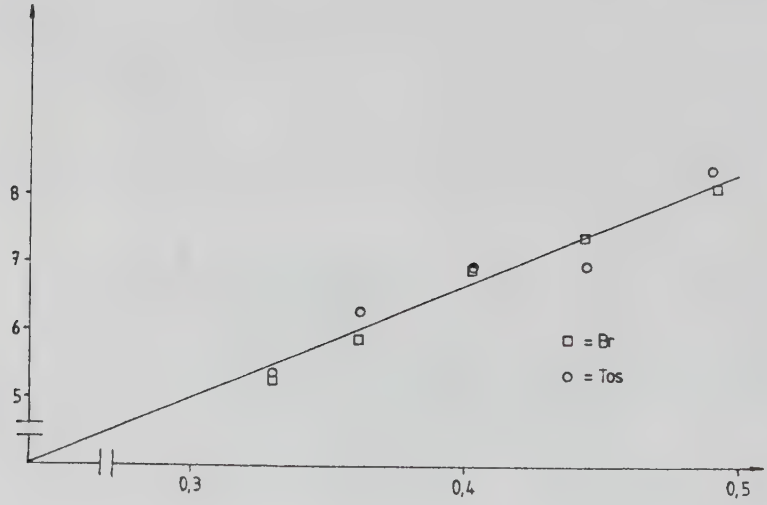
C = Endkonzentration an 2,5-Dimethylfuranaddukt

E = Endkonzentration an Furanaddukt

B_o = Anfangskonzentration an 2,5-Dimethylfuran

D_o = Anfangskonzentration an Furan

Man erhält folgendes Bild:



Die zugehörige, durch lineare Regression ermittelte Geradengleichung lautet:

$$\frac{C}{E} = 16,77 \cdot \frac{B_o}{D_o} - 0,08$$

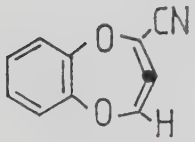
Die graphisch ermittelte Konkurrenzkonstante weicht mit $K' = 16,8$ nicht signifikant vom rechnerischen Wert ab. Die Meßpunkte lassen sich wiederum mit hoher Zuverlässig-

keit zur geforderten Nullpunktsgeraden korrelieren
($r = 0{,}98$; Achsenabschnitt $= -0{,}08$).

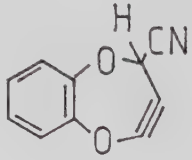
3.4. Aussagen aus den ermittelten Konkurrenzkonstanten

3.4.1. Die Struktur der Zwischenstufe

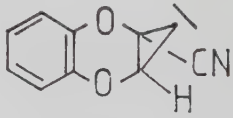
Aus den durchgeführten Konkurrenzexperimenten lassen sich prinzipiell keine Aussagen über die Struktur der nachgewiesenen Zwischenstufe machen. Im vorliegenden Fall liegt jedoch aufgrund spekroskopischer und analytischer Daten sowie durch eine unabhängige Synthese die Struktur der Edukte und der Produkte eindeutig fest. Weiterhin wird durch die vorliegenden Versuche bewiesen, daß unter der Einwirkung von Base aus den Ausgangsmaterialien 97 und 110 Bromwasserstoff bzw. p-Toluolsulfonsäure primär eliminiert wird. Es kann deshalb kein Zweifel mehr daran bestehen, daß das Intermediat zumindest aus der Struktur 111 heraus reagiert.



111



140

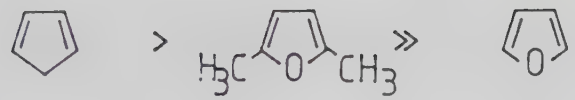


141

Ob die Strukturalternativen 140 und 141 möglicherweise zur Stabilisierung von 111 beitragen, kann allerdings nicht beantwortet werden (vgl. jedoch Kapitel 4).

3.4.2. Die Reaktivität der Zwischenstufe

Im Zusammenhang gesehen zeigen die Kokurrenzversuche, daß das Intermediat die angebotenen Diene nach folgendem Schema auswählt:



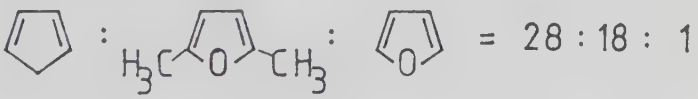
Da die Konkurrenzkonstanten letztlich Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten darstellen, läßt sich diese Selektivität auch quantitativ bestimmen.

Es gilt:

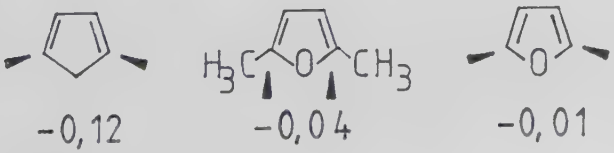
$$k_{Dimethylfuran} = 18 \cdot k_{Furan}$$

$$k_{Cyclopentadien} = 1{,}57 \cdot k_{Dimethylfuran}$$

Somit folgt für die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Diene:



Man kann daraus ableiten, daß die Selektivität von 111 unabhängig von sterischen Einflüssen ist. 111 wählt die angebotenen Diene daher offensichtlich nach elektronischen Gegebenheiten aus. Orientierende MNDO-Berechnungen zeigten folgende Nettoladungen am C-2 bzw. C-5 der verwendeten Diene:



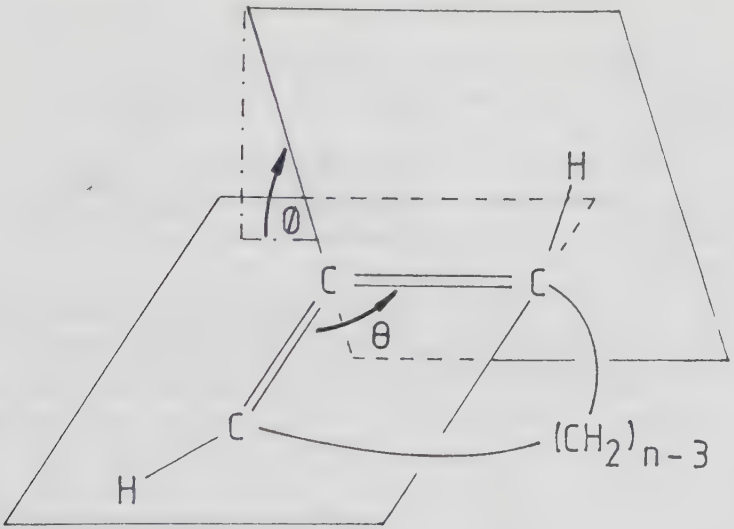
Demnach stellt Cyclopentadien das elektronenreichste Dien dar, Furan hingegen besitzt die kleinste Überschußladung an den reagierenden Zentren. Dieser Befund steht voll im Einklang mit den beobachteten relativen Geschwindigkeitskonstanten, denn die reagierende Doppelbindung der Alleneinheit in 111 zeigt wie erwartet elektrophilen Charakter und reagiert daher bevorzugt mit elektronenreichen Dienen.

4. MNDO [85]-BERECHNUNGEN AM 2,3-DEHYDRO-1,5-BENZODIOXEPIN UND AN VERWANDTEN SYSTEMEN

4.1. Die Geometrie ringgespannter Allene

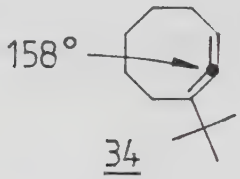
4.1.1. Erwartete Verzerrungen

Der Einbau einer Alleneinheit in normale und mittlere Ringe ist immer mit deutlichen Verzerrungen der normalerweise linearen C_3-Kette verbunden [86]:



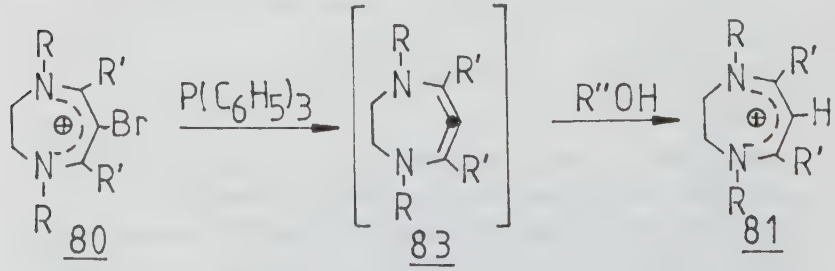
Je nach Ringgliederzahl n erhält man eine mehr oder weniger große Abweichung des Winkels θ vom Idealwert 180°. Eine zusätzliche Abschwächung der Allen-π-Bindungen erhält man bei kleinem n dadurch, daß die orthogonale Anordnung der π-Orbitale nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Ø wird deshalb kleiner als 90°.

Die Abschätzung solcher Verzerrungen wurde in der Literatur mehrfach mit Hilfe von MNDO-Berechnungen durchgeführt. J. D. Price und R. P. Johnson [23] geben für das isolierbare 1-tert-Butyl-1,2-cyclooctadien 34 einen Allenbindungswinkel von $\theta = 158^{\circ}$ an.



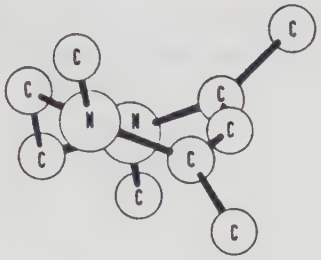
34

Leider verzichten die Autoren auf die Angabe des Diederwinkels Ø, der die Verdrillung in der Alleneinheit beschreiben würde.
Für die vorliegende Problematik waren die Berechnungen von A. F. Cuthbertson, C. Glidewell und D. Lloyd [49,50] von besonderem Interesse, da das von ihnen untersuchte System 80 strukturell eng verwandt mit dem 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin 125 ist. Bei der Reduktion des Diazepiniumkations 80 zu 81 mit Triphenylphosphan in Gegenwart von Alkohol vermuteten sie eine Allenzwischenstufe 83.

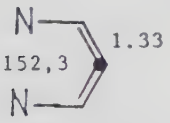


80 83 81

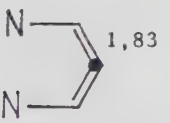
Die mit MNDO optimierte Struktur von 83 zeigt deutlich C_2-Symmetrie:



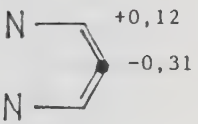
Wichtigste Daten [49]:



Abstände (Å)
Winkel (Grad)



Bindungs-
ordnungen

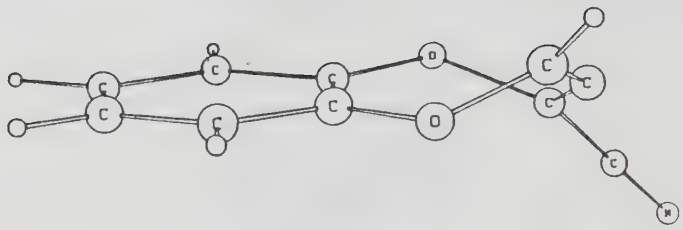


Ladungs-
verteilung

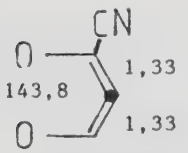
Wie erwartet ist die Alleneinheit deutlich verzerrt (θ = 152,3°; $\emptyset$ = 78°). Die hohe negative Nettoladung am zentralen Allenkohlenstoff (-0,31 e) wird durch Protonierung an diesem Zentrum auch experimentell bestätigt.

4.1.2. Rechenergebnisse

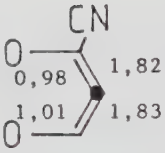
Die mit MNDO durchgeführte Strukturoptimierung des kinetisch nachgewiesenen 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitrils 111 liefert folgendes Bild:



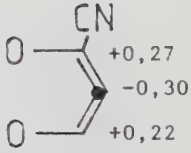
Wichtigste Daten von 111:



Abstände (Å)
Winkel (Grad)



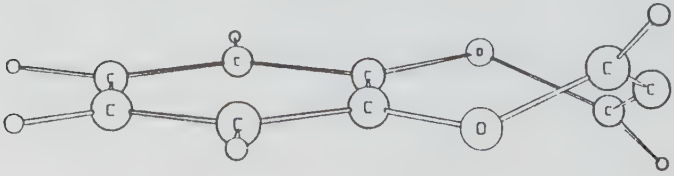
Bindungs-
ordnungen



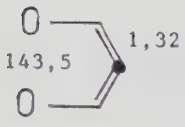
Ladungs-
verteilung

ΔH_f = 65,5 kcal/mol

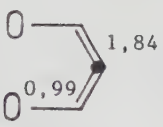
Man erkennt deutlich die stark abgewinkelte Allenbindung (θ = 143,8°; $\emptyset$ = 71,3°). Der Einfluß der Cyanogruppe auf die Geometrie der Alleneinheit ist erstaunlicherweise äußerst gering. Dies wird im Vergleich mit der unter der Annahme von C_2-Symmetrie gerechneten unsubstituierten "Stammverbindung" 125 besonders deutlich.



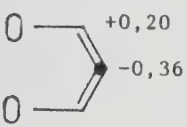
Wichtigste Daten von 125 bei vorgegebener C_2-Symmetrie:



Abstände (Å)
Winkel (Grad)



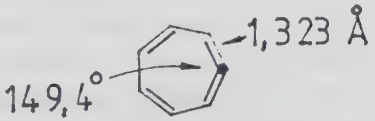
Bindungs-
ordnungen



Ladungs-
verteilung

ΔH_f = 31,5 kcal/mol

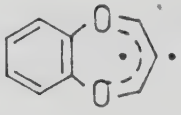
Die Unterschiede zu den geometrischen Daten der 2-Cyano-verbindung 111 sind unerheblich. Die Verzerrungen (θ = 143,5°: $\emptyset$ = 70,8°) fallen jedoch deutlich stärker aus als bei dem vergleichbaren 1,5-Diazepin 83. Dies hat seine Ursache zum Teil in den verglichen mit den C-N-Bindungen kürzeren C-O-Einfachbindungen [87], vor allem aber in der Benzoanellierung, die ein annähernd planares O-C-C-O-Strukturelement erzwingt.
Die Benzoanellierung wirkt daher zumindest bezüglich der Ringspannung destabilisierend auf die in dieser Arbeit näher untersuchten heterocyclischen Allene.
Bemerkenswert ist weiterhin, daß sich die erhaltenen Daten in ausgezeichneter Übereinstimmung mit MNDO-Rechnungen befinden, die E. E. Waali am 1,2,4,6-Cycloheptatetraen 145 durchführte. Unter Annahme von C_2-Symmetrie betrug dort der C-C-Abstand in der Allenbindung 1,323 Å und der Allenbindungswinkel 149,4° [106].



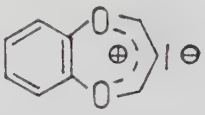
145

Zum Vergleich wurde Verbindung 125 auch bei vorgegebener C_s-Symmetrie berechnet. Die erhaltene Struktur ist aller-

dings um 21,7 kcal/mol weniger stabil als ein chirales Allen mit C_2-Symmetrie.

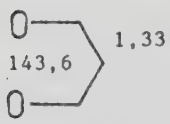


125a

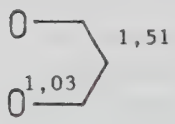


125b

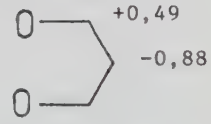
Wichtigste Daten von 125 bei vorgegebener C_s-Symmetrie:



Abstände (Å)
Winkel (Grad)



Bindungsordnungen



Ladungsverteilung

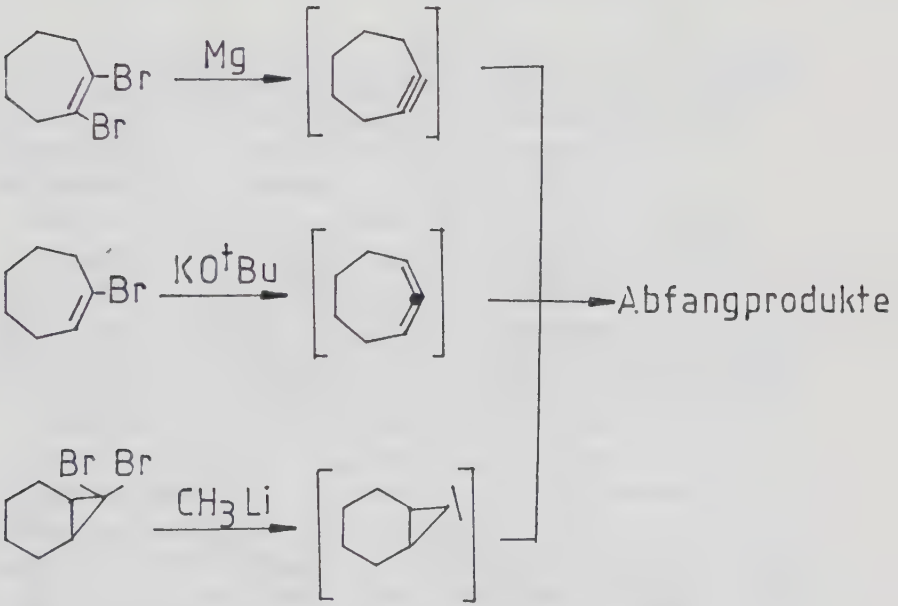
ΔH_f = 53,2 kcal/mol

Aufgrund der in dieser Konformation planaren Alleneinheit sollte 125 entweder als Diradikal 125a oder als Zwitterion 125b vorliegen.

Ab initio Berechnungen machen zwar für das 1,2-Cyclohexadien [88,89] und für Allen selbst [90] bei C_s- bzw. C_{2v}-Symmetrie eine triplettdiradikalische Struktur wahrscheinlich, doch wird im vorliegenden Fall die Ladungsverteilung in 125 durch die Heteroatome mitbestimmt und dadurch eine zwitterionische Struktur 125b mesomer stabilisiert. Hierfür spricht auch die errechnete Nettoladung an den Kohlenstoffatomen in der Alleneinheit des C_s-Isomeren von 125 (terminale Kohlenstoffatome: je +0,49 e; zentrales Kohlenstoffatom: -0,88 e).

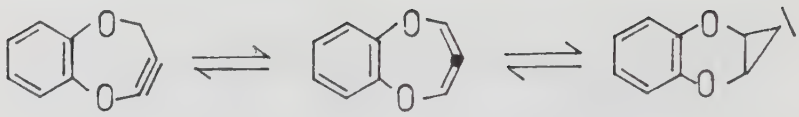
4.2. Alkin, Allen und Cyclopropyliden im Vergleich

Abhängig von der Ringgröße ist in cyclischen Systemen die basenkatalysierte Isomerisierung von Alkinen zu Allenen wohl bekannt [34,91]. Bei Ringen mit weniger als elf Ringgliedern sind, mit Ausnahme des Achtrings [18,92], Cycloallene stabiler als Cycloalkine.
Am homocyclischen Siebenring-System wurden zum Beispiel je nach Darstellungsmethode Alkin [93], Allen [33] und auch das zugehörige Cyclopropyliden [26] nachgewiesen.



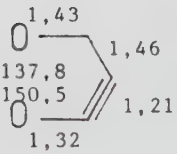
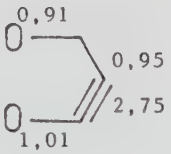
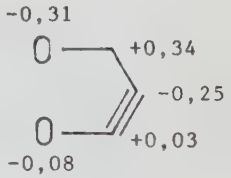
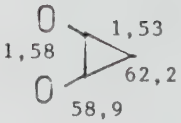
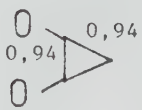
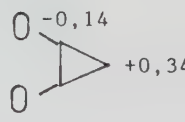
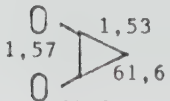
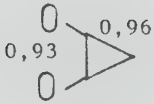
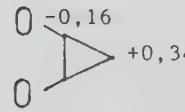
Auch für das erwähnte 1,5-Diazepin 83 wurde das korrespondierende Carben diskutiert [49,50], im Fall des 1,2-Cyclohexadiens wurde es sogar als wahrscheinlich angenommen [79]. Es ist daher nicht auszuschließen, daß unter geeigneten Bedingungen ein Gleichgewicht folgender Art

existieren könnte:



Um eine Vorstellung über Strukturen und Energien dieser Isomere zu bekommen, wurden sie ebenfalls mit MNDO berechnet. Die nachfolgende Tabelle enthält die wichtigsten Daten.

Tabelle:

	Abstände (Å) Winkel (Grad)	Bindungs-ordnungen	Ladungs-verteilung
Alkin ΔH_f = 65,4 kcal/mol			
Carben (C_s) ΔH_f = 112,3 kcal/mol			
Carben (C_2) ΔH_f = 129,7 kcal/mol			

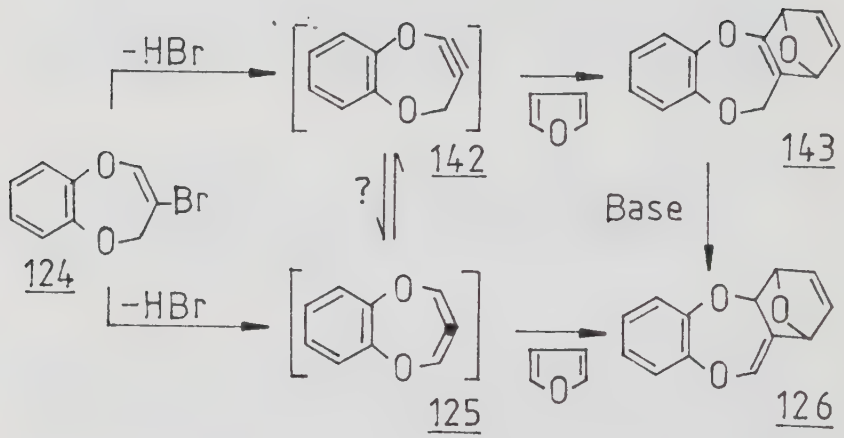
Für das heterocyclische Alkin erhält man die für diese Ringgröße typische Abwinkelung der Dreifachbindung [91]. Ladungsverteilung und Bindungsordnung lassen jedoch den Einfluß des benachbarten Sauerstoffatoms nach folgendem Muster vermuten:

Dieses Verhalten findet eine Parallele bei den Inolethern und auch 1-Thiacyclooctin zeigt eine deutliche mesomere Beteiligung des Schwefelatoms [94]. Hierdurch wird auch die stark unterschiedliche Abwinkelung in der Alkineinheit verständlich.

Insgesamt gesehen ist nach den Berechnungen ein chirales Allen zu erwarten. Die vergleichsweise hohen Bildungswärmen von Cyclopropyliden-Zwischenstufen machen deren Auftreten in dem eingangs erwähnten möglichen Gleichgewicht wenig wahrscheinlich. Die Bildung des Cycloalkins 142 läßt sich allerdings nicht ausschließen. Die errechnete Bildungswärme liegt zwar mit 65,4 kcal/mol um 33,9 kcal/mol über der des isomeren Allens 125, doch ist bekannt, daß MNDO die Stabilität von Dreifachbindungen unterschätzt [95,96].

Auch die Struktur des isolierten Abfangproduktes 126 ist in diesem Fall kein eindeutiger Hinweis für das Auftreten des Cycloallens 125, denn es ist nicht auszuschließen, daß bei der Eliminierung von Bromwasserstoff aus 124 das Cycloalkin 142 gebildet wird. 142 könnte dann unter den basischen Reaktionsbedingungen entweder sofort zu 125 isomerisieren, oder mit Furan über ein

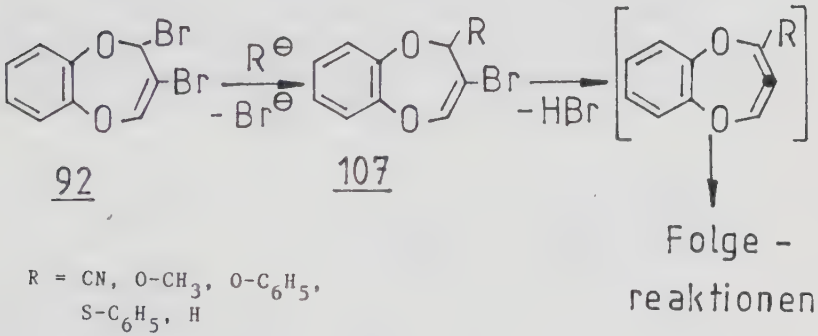
Primäraddukt 143 das isolierte 126 bilden.



Trotzdem darf man in Analogie zum Reaktionsverhalten des kinetisch nachgewiesenen Siebenring-Allens 111 annehmen, daß bei der Dehydrobromierung von 124 die Allen-Zwischenstufe 125 gebildet wird, zumal ein Auftreten von 143 in keinem Fall beobachtet wurde.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Die von C. Coudert und Mitarbeiter [52,53] publizierte Syntheseroute zum 2,3-Dibrom-2H-1,5-benzodioxepin 92 wurde neu erarbeitet und so modifiziert, daß sie jetzt auf größere Ansätze anwendbar und problemlos zu reproduzieren ist. Verbindung 92 diente dann als Startmaterial zur Darstellung 2-substituierter 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine 107, die auf ihre Eignung als Allenvorstufen getestet wurden.



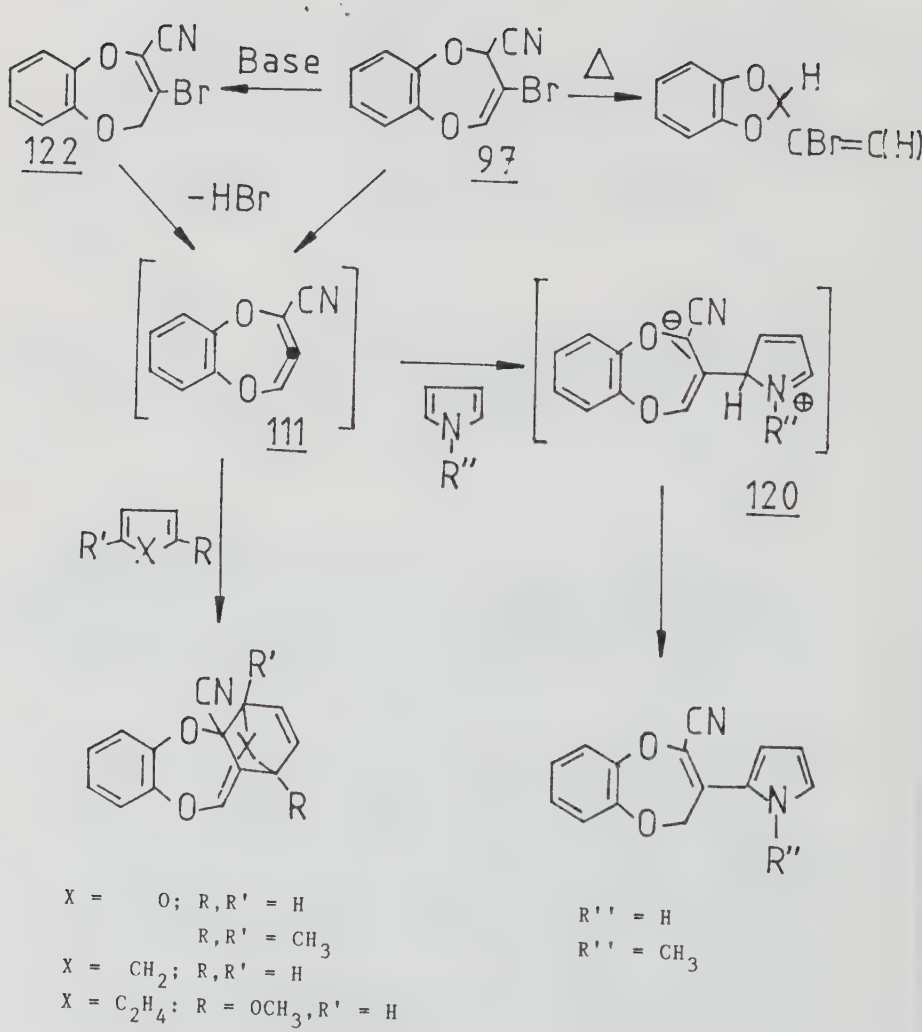
92 107

R = CN, O-CH_3, O-C_6H_5, S-C_6H_5, H

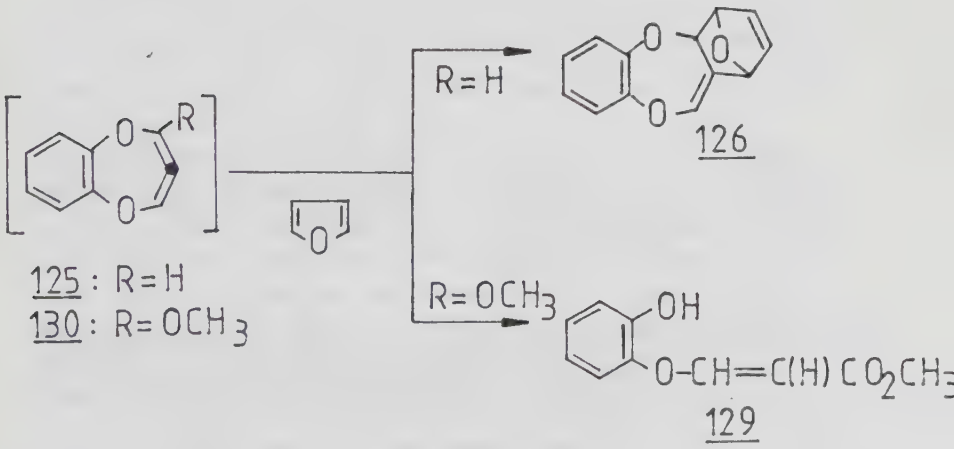
Abhängig vom Substituenten am C-2 zeigten die Verbindungen des Typs 107 ein sehr unterschiedliches Reaktionsverhalten. Während die Thermolyse für die 2-Phenoxy-, 2-Thiophenoxy- und 2-Brom-Verbindung lediglich zur Polymerisation des Materials führte, lagerten die 2-Methoxy- und die 2-Cyan-Verbindung zu substituierten 1,3-Benzodioxolanen um.

Das 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97 ließ sich basenkatalysiert zusätzlich in das 4H-Isomere 122 überführen.

Bei der Dehydrobromierung der Verbindungen des Typs 107 erwies sich das aus 97 hervorgehende Allen 111 als beson-


Base
-HBr
122
97
111
120
CBr=C(H)
X = O; R,R' = H
R,R' = CH3
X = CH2; R,R' = H
X = C2H4: R = OCH3,R' = H
R'' = H
R'' = CH3

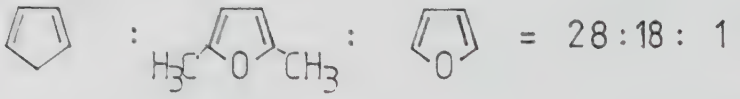
ders leicht zugänglich. Die Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgte bereits bei 40 -50 °C mit Triethylamin. Dabei ließen sich mit cyclischen Dienen in guter Ausbeute Diels-Alder-Abfangprodukte isolieren.
Pyrrole reagierten nicht als Diene im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion. Soweit die α-Position nicht durch Substituenten blockiert war, isolierte man stets 2-substituierte Pyrrolderivate. Das Reaktionsverhalten von Pyrrolen gegenüber Elektrophilen macht dabei den Weg über 41 wahrscheinlich.
Auch die unsubstituierte Allen-Stammverbindung 125 konnte als Furanaddukt 126 isoliert werden. Gegenüber 111 zeigte sie eine stark erhöhte Reaktivität. Diese konnte durch Donorsubstituenten am C-2 von 125 noch gesteigert werden. 2-donorsubstituierte 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepine gaben keine Diels-Alder-Produkte mehr.



Die Isolierung des Ringöffnungsproduktes 129 lieferte Hinweise auf die Ursache des geänderten Reaktionsverhaltens. Da bei diesen Dehydrobromierungen Triethylamin als Base zu schwach war, wurde Kalium-tert-butylat verwen-

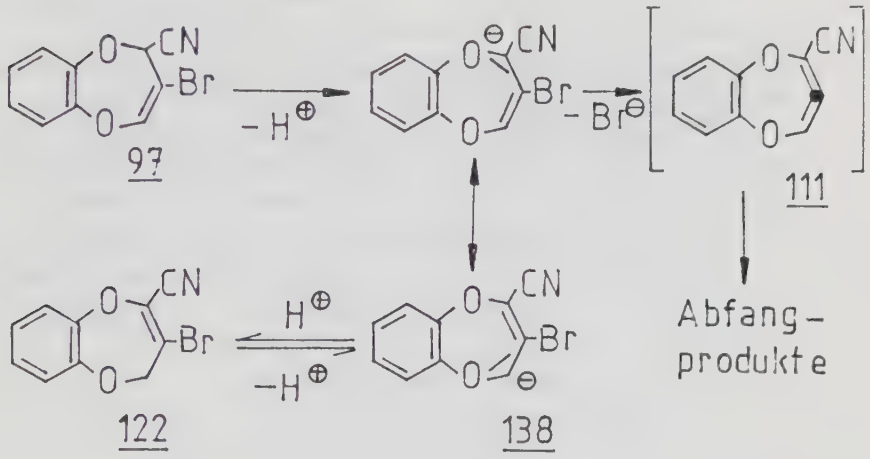
det. Offensichtlich addiert aber 130 in situ erzeugtes tert-Butanol erheblich schneller als Furan, so daß nach dem Aufarbeiten stets Hydrolyseprodukte von tert-Butanol-Addukten isoliert wurden.

Durch Konkurrenzexperimente wurde die Existenz des gut zugänglichen 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitrils 111 zweifelsfrei nachgewiesen. 111 wurde hierbei entweder aus der 3-Brom-Verbindung 97 oder aus der 3-Tosyl-Verbindung 110 erzeugt und jeweils mit Gemischen von Cyclopentadien mit 2,5-Dimethylfuran bzw. 2,5-Dimethylfuran mit Furan zur Reaktion gebracht. Die Selektivität der Zwischenstufe 111 erwies sich als unabhängig sowohl von der Allenvorstufe als auch vom Verhältnis der Konkurrenzpartner. Für Cyclopentadien/2,5-Dimethylfuran wurde eine Konkurrenzkonstante von 1,57 +/- 0,24 und für 2,5-Dimethylfuran/Furan eine solche von 18,0 +/- 0,5 ermittelt. Dies bedeutet, daß das intermediär auftretende Allen 111 die Diene nach folgendem Geschwindigkeitskonstanten-Verhältnis auswählt:

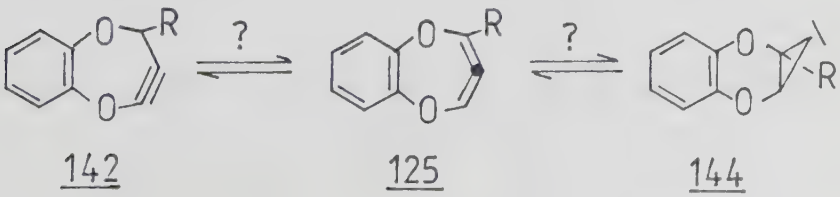


Die Diels-Alder-Reaktionen lassen sich also als Reaktionen einer elektronenarmen Allen-Doppelbindung mit mehr oder weniger elektronenreichen Dienen verstehen, denn die Reaktionen verlaufen umso schneller, je elektronenreicher das Dien ist. Dies wird durch die mit MNDO berechneten Nettoladungen an den reaktiven Zentren der verwendeten Diene bestätigt.
Zusammen mit der beobachteten basenkatalysierten Isomeri-

sierung von 97 zu 122 läßt sich jetzt auch der Mechanismus der Bildung der Abfangprodukte genau beschreiben.



Demnach entfernt Triethylamin in einem ersten Schritt das Proton am C-2 von 97. Das gut stabilisierte Allylanion 138 kann nun seinerseits zu 122 reprotoniert werden oder Bromid eliminieren. Daß 111 Allencharakter besitzt, wurde insbesondere durch die Struktur der Abfangprodukte bewiesen. Es konnte aber nicht ausgeschlossen werden, ob - z.B. in einem basenkatalysierten Gleichgewicht - die Zwischenstufe 125 (R = CN) im wesentlichen durch das korrespondierende Cycloalkin 142 (R = CN) oder das Cyclopropyliden 144 (R = CN) repräsentiert wird.



Eine orientierende MNDO-Studie am unsubstituierten Allen 125 (R = H) und seinem Alkin- bzw. Cyclopropyliden-Isomeren 142 bzw. 144 (jeweils R = H) zeigte jedoch, daß 125 das weitaus stabilste Isomere darstellen sollte. Die Berechnungen machen weiterhin ein chirales Allen 125 mit C_2-Symmetrie wahrscheinlich. Außerdem wird deutlich, daß die Benzoanellierung zu einer Destabilisierung des heterocyclischen Allens führt, da die hierdurch erzwungene Planarität des O-C-C-O Strukturelements die ohnehin stark abgewinkelte Allenbindung noch zusätzlich verdrillt.

6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1. Vorbemerkungen

Alle Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt (Kupferblock nach Linström) und sind unkorrigiert. Als Siedepunkte bei Kugelrohrdestillationen sind die entsprechenden Ofentemperaturen angegeben.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR-Spektren : Beckman Acculab A1, A3, A8; ν in cm^{-1}

NMR-Spektren : Jeol JNM-PMX 60 (60 MHz)
Jeol PFT-100 H (100 MHz)
Jeol JNM-GX 400 FT (400 MHz)
(TMS als interner Standard, δ-Werte in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

Massenspektren : Varian-MAT CH-4 B (70 eV, Direkteinlaß, m/e in g/mol Cb, M^+ = Molpeak).

Elementaranalyse : Heraeus C,H,N-Mikroautomat

Zur Interpretation der Spektren wurden die Werke von E. Pretsch [97], D. H. Williams und I. Fleming [98], H. Günther [99] und H. O. Kalinowski [70] herangezogen.

Für die Chromatographie wurde Kieselgel "100-200 aktiv" von Woelm und ICN verwendet.
Die Reinigung etherischer Lösungsmittel erfolgte durch Destillation über Natrium. Halogenkohlenwasserstoffe wurden säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid getrocknet.

6.2. Synthese der Ausgangsmaterialien

1,4-Benzodioxan

In 500 g einer 20 proz. Sodalösung werden 40 g (0,36 mol) fein gepulvertes Brenzcatechin gelöst. Nach Zusatz von 50 ml (0,58 mol) 1,2-Dibromethan sowie einer katalytischen Menge Cetyltrimethylammoniumbromid wird die Mischung 45 h bei 75 °C heftig gerührt.
Nach Abkühlen im Eisbad wird von ausgefallenen Salzen abgesaugt und mit 500 ml Dichlormethan fünfmal extrahiert. Man wäscht mit Wasser, trocknet auf Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Das zurückbleibende Öl wird an Kieselgel mit Dichlormethan als mobiler Phase chromatographiert, wobei 1,4-Benzodioxan als farbloses Öl in der zweiten Fraktion erscheint. Ausbeute: 25 -35 g (51 - 71%; Lit. [53] : 65 - 70%).

1,4-Benzodioxin

Ein Gemisch aus 10 ml (83,9 mmol) 1,4-Benzodioxan und 33 g (185,4 mmol) N-Bromsuccinimid wird unter Feuchtigkeitsausschluß in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und nach Zusatz von wenig Dibenzoylperoxid 3 bis 3,5 h bestrahlt (Osram, 500 W).
Die noch heiße Reaktionsmischung wird rasch abgesaugt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Das zurückbleibende rotbraune Öl wird anschließend sofort mit einer Lösung von 64 g (427 mmol) Natriumiodid in 170 ml Aceton 2,5 h zum Rückfluß erhitzt.
Die erkaltete Mischung entfärbt man mit gesättigter Natriumsulfitlösung und saugt von ausgefallenen Salzen ab. Dann wird fünfmal mit 200 ml Diethylether extrahiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und auf Magnesiumsulfat

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird an Kieselgel chromatographiert (Mobile Phase: Chloroform/Petrolether = 1/10). 1,4-Benzodioxin wird dabei in der ersten Fraktion als schwach gelbes Öl erhalten. Ausbeute: 6 - 7,5 g (53 - 67%; Lit. [53]: 75%).

2,5-Dioxabenzo[c]bicyclo[4,1,0]hept-3-en-7,7-dibromid 91

Eine Lösung von 10,5 g (78,3 mmol) 1,4-Benzodioxin in 25 ml Dichlormethan wird mit 7,5 ml (85,8 mmol) Bromoform und einer katalytischen Menge Cetyltrimethylammoniumbromid versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Unter heftigem Rühren wird portionsweise 12 g 50-proz. Natronlauge zugegeben. Man läßt noch 20 h reagieren, wobei sich die Mischung auf 20 °C erwärmt.
Nach Zusatz von Wasser wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Lösung noch dreimal mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Man wäscht mit Wasser, trocknet auf Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Das zurückbleibende braunschwarze Öl wird im Hochvakuum destilliert (Kugelrohr; 75 - 95 °C/ 106 Pa). Nach Redestillation kristallisiert das schwach gelbe Öl beim Anreiben mit dem Glasstab vollständig aus (Schmp. 54 °C). Ausbeute: 12,4 g (52%; Lit. [52]: 95%).

6.3. Darstellung 2-substituierter 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepine

3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97

4 g (13,1 mmol) Dibromcyclopropanverbindung 91 werden ohne Lösungsmittel 35 Min. bei 170°C thermolysiert (trockene Stickstoffatmosphäre). Nach Kühlen auf 20°C wird 1,4 g (15,6 mmol) Kupfer(I)cyanid (getrocknet; 50°C/ 106 Pa) zugegeben und die Mischung unter Rühren langsam auf 100°C erhitzt. Nach 3 h wird direkt im Kugelrohr abdestilliert (60-80°C/ 106 Pa). Das schwach gelbe ölige Produkt wird über Kieselgel filtriert (Chloroform als mobile Phase) und aus n-Hexan kristallisiert. Man erhält 2,9 g (83 %) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 78°C.

Analyse:

$C_{10}H_6NO_2Br$ MG: 252,083

berechnet:	C	47,65%	H	2,40%	N 5,56%
gefunden:	C	47,54%	H	2,56%	N 5,29%

3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin 124

8 g (26,1 mmol) Dibromcyclopropanverbindung 91 werden in einer trockenen Stickstoffatmosphäre ohne Lösungsmittel thermolysiert (170°C; 35 Min.). Das auf -15°C abgekühlte Reaktionsprodukt wird in 60 ml Diethylether (abs.) gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Suspension von 1,12 g (29,5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml Diethylether (abs.) versetzt. Unter Erwärmen auf 0°C läßt man insgesamt 3 h reagieren.

Mit 2-proz. Schwefelsäure wird das Reaktionsgemisch vorsichtig hydrolysiert (Eiskühlung!) und mit 150 ml Diethylether dreimal extrahiert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen auf Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether als mobiler Phase chromatographiert. Das Produkt erscheint in der ersten Fraktion als farbloses Öl, das beim Anreiben mit dem Glasstab kristallisiert.
Ausbeute: 3,4-3,7 g (57-62%; Lit. [52]: 55%).
Schmp.: 37°C (Lit. [6]: 37°C).

2-Methoxy-3-brom-2H-1,5-benzodioxepin 102

2 g (6,5 mmol) Dibromcyclopropanverbindung 91 wird ohne Lösungsmittel 35 Min. bei 170°C thermolysiert (trockene Stickstoffatmosphäre). Nach Kühlen auf -15°C wird mit 20 ml Diethylether (abs.) verdünnt und eine Lösung von 165 mg (7,2 mmol) Natrium in 10 ml Methanol (abs.) und 10 ml Diethylether (abs.) während 15 Min. zugetropft. Nach Entfernen der Kühlung wird die Mischung noch 2,5 h bei 20°C gerührt. Man hydrolysiert mit Eiswasser und extrahiert die organische Phase dreimal mit Diethylether. Die Etherphasen werden mit Wasser neutral gewaschen und auf Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert (70-85°C / 106 Pa). Man erhält 1,5 g (89%) farbloses Öl. Redestillation liefert die Analysenprobe.

Analyse:

$C_{10}H_9O_3Br$ MG: 257,095

berechnet:	C	46,72%	H	3,53%
gefunden:	C	46,86%	H	3,13%

2-Phenoxy-3-brom-2H-1,5-benzodioxepin 104

2 g (6,5 mmol) Dibromcyclopropanverbindung 91 werden ohne Lösungsmittel 35 Min. bei 170°C thermolysiert (trokkene Stickstoffatmosphäre). Nach Kühlen auf 0°C wird mit 20 ml abs. Diethylether verdünnt und eine Suspension von Natriumphenolat (frisch hergestellt aus 0,7 g (7,4 mmol) Phenol und 165 mg (7,2 mmol) Natrium) in 30 ml Diethylether (abs.) während 30 Min. zugetropft. Anschließend wird 2,5 h bei 20°C gerührt und 30 Min. zum Rückfluß erhitzt.
Nach Hydrolyse mit Eiswasser und Extraktion mit Diethylether (100 ml) wird mit Wasser neutral gewaschen, auf Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kugelrohrdestilliert (105-120°C/106 Pa). Man erhält 1,8 g (86%) farbloses Öl, welches beim Anreiben mit einem Glasstab kristallisiert (Schmp. 79-80°C). Redestillation liefert die Analysenprobe.

Analyse:

$C_{15}H_{11}O_3Br$ MG: 319,169

berechnet:	C	56,45%	H	3,47%
gefunden :	C	56,43%	H	3,48%

2-Thiophenoxy-3-brom-2H-1,5-benzodioxepin 105

2 g (6,5 mmol) Dibromcyclopropanverbindung 91 werden ohne Lösungsmittel thermolysiert (170°C, 35 Min; trockene Stickstoffatmosphäre). Die Reaktionslösung wird bei 20°C in 15 ml Benzol gelöst und mit einer wässrigen Natriumthiophenolatlösung (hergestellt aus 0,7 ml (6,8 mmol) Thiophenol, 0,275 g (6,9 mmol) Natriumhydroxid und 10 ml Wasser) versetzt. Nach Zusatz einer katalytischen Menge

Cetyltrimethylammoniumbromid wird die Mischung 8 h heftig gerührt.
Man versetzt mit Wasser, extrahiert dreimal mit 100 ml Diethylether und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral. Nach Trocknen auf Magnesiumsulfat und abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Chloroform als mobile Phase). Das resultierende schwach gelbe Öl wird aus n-Hexan kristallisiert. Man erhält 0,35 g (16%) schwach gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 79°C.

Analyse:

$C_{15}H_{11}O_2SBr$ MG: 335,234

berechnet:	C	53,74%	H	3,31%
gefunden :	C	53,90%	H	3,38%

6.4. Isomerisierungen des 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitrils

3,Brom-4H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 122

1 g (4 mmol) 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril und 0,75 g (4,1 mmol) Triethylammoniumbromid werden in 25 ml trockenem Chloroform gelöst und bei 0°C mit 0,6 ml (4,3 mmol) Triethylamin versetzt. Man rührt 4 h, wäscht mit Ammoniumbromidlösung und filtriert die organische Phase über Kieselgel (Chloroform als mobile Phase). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum hinterbleiben 0,45 g (45%) farblose Kristalle. Umkristallisation aus wenig n-Hexan liefert die Analysenprobe vom Schmelzpunkt 66-67°C.

Analyse:

$C_{10}H_6O_2NBr$ MG: 252,083

berechnet:	C	47,65%	H	2,40%	N 5,56%
gefunden :	C	47,88%	H	2,51%	N 5,54%

3-Brom-3-(1,2-benzodioxolyl)acrylsäurenitril 99

0,8 g (3,2 mmol) 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97 werden unter Schutzgas (trockener Stickstoff) 30 Min. auf 170°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird über Kieselgel filtriert (20 cm Säule; Chloroform als mobile Phase). Das hellgelbe Eluat wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus n-Hexan (20 ml) kristallisiert. Man erhält 0,54 g (67,5%) farblose grobe Kristalle vom Schmelzpunkt 68°C.

Analyse

$C_{10}H_6O_2NBr$ MG: 252,083

berechnet:	C	47,65%	H	2,40%	N 5,56%
gefunden :	C	47,74%	H	2,78%	N 5,58%

6.5. Abfangreaktionen des 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitrils

6.5.1. Cycloaddukte mit stickstofffreien Dienen

9-Methoxy-3,6-dioxabenzo[d]tricyclo[7,2,2,$O^{2,8}$]trideka-4,7,10-trien-2-carbonitril 112

Zu einer Lösung von 2 g (7,9 mmol) 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97 in 10 ml 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien tropft man bei 20°C ein Gemisch aus 6,6 ml (23,7 mmol) Triethylamin und 5 ml 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien. Unter Rühren wird auf 50°C erwärmt.
Nach 65 h Reaktionszeit wird Wasser zugesetzt und dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, auf Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum von überschüssigem Dien befreit. Das resultierende Öl wird über Kieselgel filtriert (20 cm Säule; Chloroform als mobile Phase). Aus dem nunmehr farblosen Öl scheiden sich nach Zugabe von n-Hexan 0,59 g (27%) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 121-122°C ab.

Analyse

$C_{17}H_{15}O_3N$ MG: 281,312

berechnet:	C 72,58%	H 5,37%	N 4,98%
gefunden :	C 72,65%	H 5,50%	N 5,11%

3,6,12-Trioxabenzo[d]tricyclo[7,2,1,$O^{2,8}$]dodeka-4,7,10-trien-2-carbonitril 98

Zu einer Lösung von 2 g (7,9 mmol) 3-Brom-2H-1,4-benzodioxepin 97 in 10 ml frisch destilliertem Furan wird

bei 0°C ein Gemisch aus 6,6 ml (47,4 mmol) trockenem Triethylamin und 5 ml Furan getropft. Anschließend wird 60 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser versetzt, dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und auf Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum entfernt und der braune ölige Rückstand über Kieselgel filtriert (Chloroform als mobile Phase). Aus n-Hexan kristallisieren schließlich 1,21 g (64%) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 106°C (Lit. [8]: 105-106°C).

Analyse:

$C_{14}H_9O_3N$ MG: 239,231

berechnet:	C	70,29%	H	3,79%	N 5,86%
gefunden :	C	70,03%	H	4,16%	N 5,99%

1,9-Dimethyl-3,6,12-trioxabenzo[d]tricyclo[7,2,1,$0^{2,8}$]-dodeka-4,7,10-trien-2-carbonitril 113

Zu einer Lösung von 2 g (7,9 mmol) 3-Brom-2H-1,4-benzodioxepin-2-carbonitril 97 in 10 ml frisch destilliertem 2,5-Dimethylfuran wird bei 20°C ein Gemisch aus 6,6 ml (47,4 mmol) trockenem Triethylamin und 5 ml 2,5-Dimethylfuran getropft. Anschließend wird 45 h auf 50°C erwärmt. Nach Zusatz von Wasser wird mit Diethylether extrahiert (dreimal; 100 ml), die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, auf Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether als mobile Phase wird unumgesetztes Ausgangsmaterial abgetrennt. Nach Eluieren mit Chloroform erhält man schließlich ein schwach gelbes Öl, welches aus n-Hexan farblose Kristalle liefert.

Ausbeute: 1,28 g (60,4%); Schmp. 92°C.

Analyse:

$C_{16}H_{13}O_3N$ MG: 267,285

berechnet:	C	71,90%	H	4,90%	N 5,24%
gefunden:	C	71,60%	H	4,96%	N 5,34%

3,6-Dioxabenzo[d]tricyclo[7,2,1,$0^{2,8}$]dodeka-4,7,10-trien-2-carbonitril 114

Zu einer Lösung von 2 g (7,9 mmol) 3-Brom-2H-1,4-benzodioxepin-2-carbonitril 97 in 10 ml frisch destilliertem Cyclopentadien tropft man bei 20°C ein Gemisch aus 6,6 ml (47,4 mmol) trockenem Triethylamin und 5 ml Cyclopentadien. Unter Erwärmen auf 50°C wird die Mischung 22 h gerührt. Nach Abkühlen werden 25 ml Wasser zugesetzt und die organische Phase abgetrennt. Man extrahiert noch dreimal mit Diethylether (100 ml) und wäscht anschließend mit Wasser neutral. Nach Trocknen auf Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune ölige Rückstand über Kieselgel filtriert (Chloroform als mobile Phase). Das Eluat wird aus 80 ml n-Hexan kristallisiert. Ausbeute: 1,28 g (68%) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 101-102°C.

Analyse:

$C_{15}H_{11}O_2N$ MG: 237,259

berechnet:	C	75,94%	H	4,67%	N 5,90%
gefunden:	C	75,72%	H	4,77%	N 6,02%

6.5.2. Reaktionen mit Pyrrolen

3-(2-Pyrrolyl)-4H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 116

Zu einer Lösung von 2 g (7,9 mmol) 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97 in 10 ml frisch destilliertem Pyrrol tropft man bei 20°C langsam eine Lösung von 6,6 ml (47,4 mmol) trockenem Triethylamin in 5 ml Pyrrol. Das Gemisch erwärmt man anschließend 70 h unter Rühren auf 50°C. Die abgekühlte Mischung wird nach Zusatz von Wasser mit Chloroform extrahiert und an Kieselgel mit Chloroform als mobiler Phase chromatographiert. Man erhält ein gelbes Öl, aus dem sich bei Zusatz eines Gemisches aus n-Hexan und Diethylether (10:1) 410 mg (22%) schwach gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 128°C abscheiden.

Analyse:

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ MG: 238,248

berechnet:	C	70,58%	H	4,23%	N 11,76%
gefunden:	C	70,71%	H	4,29%	N 11,79%

3-(2-N-Methylpyrrolyl)-4H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 117

Zu einer Lösung von 2 g (7,9 mmol) 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97 in 10 ml frisch destilliertem N-Methylpyrrol tropft man bei 20°C eine Lösung von 6,6 ml (47,4 mmol) trockenem Triethylamin in 5 ml N-Methylpyrrol. Unter Rühren erwärmt man 45 h auf 45°C.
Nach Abkühlen wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Diethylether extrahiert (100 ml). Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, auf Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum über Kieselgel

filtriert (Chloroform als mobile Phase). Das hellgelbe Eluat wird aus Petrolether/Chloroform (10:1) kristallisiert. Man erhält 1,15 g (58%) feine farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 91-92°C.

Analyse:

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ MG: 252,275

berechnet:	C	71,42%	H	4,79%	N 11,11%
gefunden:	C	71,19%	H	4,91%	N 11,16%

6.6. Abfangreaktion des 2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepins 125

3,6,12-Trioxabenzo[d]tricyclo[7,2,1,$0^{2,8}$]dodeka-4,7,10-trien 126

Eine Lösung von 2 g (8,8 mmol) 3-Brom-2H-1,5-benzodioxepin 124 in 40 ml (550 mmol) Furan wird bei -20°C unter Rühren portionsweise mit 3,75 g (33,4 mmol) Kalium-tertiär-butanolat versetzt. Der verschlossene Kolben wird während 3 h auf 20°C erwärmen lassen und anschließend noch 22 h gerührt.
Man hydrolysiert mit Eiswasser, extrahiert fünfmal mit Diethylether (125 ml) und wäscht mit Wasser. Nach Trocknen auf Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und das zurückbleibende braune Öl an Kieselgel mit Dichlormethan als mobiler Phase chromatographiert. Zweimalige Umkristallisation aus Petrolether liefert schließlich 125 mg (7%) farblose feine Kristalle vom Schmelzpunkt 84°C.

Analyse:

$C_{13}H_{10}O_3$ MG: 214,220

berechnet:	C	72,89%	H	4,71%
gefunden:	C	72,88%	H	4,71%

6.7. Abfangreaktion des 2-Methoxy-2,3-dehydro-1,5-benzodioxepins 130

3-(2-Hydroxy)-phenoxyacrylsäuremethylester 129

Zu einer Lösung von 2,5 g (9,7 mmol) 2-Methoxy-3-brom-2H-1,5-benzodioxepin 102 in 40 ml frisch destilliertem Furan tropft man bei 0°C eine Suspension von 7 g (62,4 mmol) Kalium-tertiär-butanolat in 30 ml absolutem Tetrahydrofuran. Unter Erwärmen auf 20°C wird das Gemisch 25 h gerührt. Man hydrolysiert mit Eiswasser und extrahiert mit Diethylether (fünfmal; 125 ml). Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, auf Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kugelrohrdestilliert (100-115°C/ 106 Pa). Nach Redestillation und Kristallisation aus n-Hexan/Chloroform (1:1) erhält man 400 mg (21%) farbloses Material vom Schmelzpunkt 101°C.

Analyse:

$C_{10}H_{10}O_4$ MG: 194,186

berechnet:	C	61,85%	H	5,19%
gefunden:	C	61,51%	H	5,36%

6.8. Konkurrenzexperimente

6.8.1. 2,5-Dimethylfuran und Cyclopentadien als Konkurrenzpartner

Zu einer Lösung aus 1 g (3,97 mmol) 2H-3-Brom-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97 bzw. 1,36 g (3,96 mmol) 4H-3-Tosyl-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 110 in 4 ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man zunächst ein definiertes Gemisch aus Cyclopentadien und 2,5-Dimethylfuran (jeweils frisch destilliert; Gesamtmenge etwa 16 mmol: siehe Wertetabelle). Danach wird unter Schutzgas (trockener Stickstoff) bei 20°C tropfenweise mit einer Mischung aus 3,3 ml (23,7 mmol) trockenem Triethylamin und 4 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Unter Rühren läßt man 16 h bei 50°C reagieren. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung mit 5 ml destilliertem Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Man wäscht die gesamte organische Phase noch dreimal mit Wasser, trocknet auf Magnesiumsulfat und filtriert nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum über Kieselgel (20 cm Säule; Chloroform als mobile Phase). Abdestillieren des Lösungsmittels (bei 2660 Pa) und Trocknen des Rückstands im Hochvakuum (55 Pa) liefert die für die Messung verwendete Probe. (Deuterochloroform als Lösungsmittel; Dichlormethan als Standard).

6.8.2. Furan und 2,5-Dimethylfuran als Konkurrenzpartner

Zu einer Lösung aus 0,5 g (1,98 mmol) 2H-3-Brom-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97 bzw. 0,7 g (2,04 mmol) 4H-3Tosyl-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 110 in 4 ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man ein Gemisch aus Furan und 2,5-Dime-

thylfuran (jeweils frisch destilliert; Gesamtmenge ca. 16 mmol; Zusammensetzung siehe Wertetabelle). Danach wird unter Schutzgas (trockener Stickstoff) bei 20°C tropfenweise mit einer Mischung aus 1,65 ml (11,84 mmol) trockenem Triethylamin und 4 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch 22 h auf 40°C (Bromid 97) bzw. 72 h auf 50°C (Tosylat 110) erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 5 ml destilliertem Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die Etherphasen werden dreimal mit je 10 ml destilliertem Wasser gewaschen, auf Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum über Kieselgel filtriert (20 cm Säule; Chloroform als mobile Phase). Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (zunächst bei 20 Torr, dann bei 0,4 Torr) liefert die für die Messung verwendete Probe.
(Deuterochloroform als Lösungsmittel; 1,4 Dioxan als Standard).

7. ANHANG

7.1. Wertetabellen

Versuche mit Cyclopentadien/2,5-Dimethylfuran
Edukt: 2H-3-Brom-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5
B_o (mmol)	5,36	6,82	8,03	8,89	9,62
D_o (mmol)	10,71	9,11	7,98	7,05	6,39
B_o - C (mmol)	4,019	5,098	5,801	7,176	7,586
D_o - E (mmol)	8,763	7,74	6,633	6,146	5,342
C (mmol)	1,341	1,719	2,229	1,711	2,031
E (mmol)	1,947	1,372	1,347	0,879	1,045
B_o/D_o	0,500	0,748	1,006	1,261	1,506
C/E	0,689	1,253	1,655	1,903	1,944
K	1,436	1,781	1,759	1,566	1,328
K' (große X_o)	1,376	1,675	1,644	1,509	1,291
Umsatz (%)	82,6	77,9	90,0	65,8	77,5

Edukt: 4H-3-Tosyl-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 110

Lfd. Nr.	6	7	8	9	10
B_o (mmol)	5,36	6,82	8,03	8,89	9,62
D_o (mmol)	10,71	9,11	7,98	7,05	6,39
B_o - C (mmol)	4,595	6,182	7,00	8,226	9,071
D_o - E (mmol)	9,488	8,604	7,356	6,688	6,172
C (mmol)	0,765	0,635	1,030	0,661	0,546
E (mmol)	1,222	0,508	0,624	0,357	0,215
B_o/D_o	0,500	0,748	1,006	1,261	1,506
C/E	0,626	1,250	1,651	1,853	2,54
K	1,272	1,704	1,685	1,487	1,706
K' (große X_o)	1,251	1,671	1,640	1,468	1,516
Umsatz (%)	50,2	28,8	41,8	25,7	19,2

B_o: Anfangskonzentration an Cyclopentadien
C: Endkonzentration an Cyclopentadienaddukt
D_o: Anfangskonzentration an 2,5-Dimethylfuran
E: Endkonzentration an 2,5-Dimethylfuranaddukt

Versuche mit 2,5-Dimethylfuran/Furan
Edukt: 2H-3-Brom-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril 97

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5
B_o (mmol)	5,26	4,88	4,60	4,23	3,95
D_o (mmol)	10,72	11,00	11,41	11,69	11,96
B_o - C (mmol)	4,346	4,297	3,858	3,511	3,188
D_o - E (mmol)	10,611	10,919	11,302	11,565	11,818
C (mmol)	0,914	0,588	0,745	0,716	0,757
E (mmol)	0,113	0,080	0,109	0,122	0,143
B_o/D_o	0,491	0,444	0,403	0,362	0,330
C/E	8,083	7,333	6,848	5,889	5,278
κ	18,006	17,530	18,434	17,745	17,659
κ' (große X_o)	16,479	16,513	16,979	16,281	16,001
Umsatz (%)	51,8	33,6	43,1	42,2	45,4

Edukt: 4H-3-Tosyl-1-5-benzodioxepin-2-carbonitril 110

Lfd. Nr.	6	7	8	9	10
B_o (mmol)	5,26	4,88	4,60	4,23	3,95
D_o (mmol)	10,72	11,00	11,41	11,69	11,96
B_o - C (mmol)	4,537	3,733	3,851	3,721	3,204
D_o - E (mmol)	10,637	10,833	11,302	11,606	11,824
C (mmol)	0,724	1,152	0,752	0,506	0,741
E (mmol)	0,089	0,166	0,109	0,080	0,138
B_o/D_o	0,491	0,444	0,403	0,362	0,330
C/E	8,333	6,933	6,889	6,296	5,385
K	18,203	17,670	18,558	18,476	17,978
K' (große X_o)	16,988	15,612	17,079	17,407	16,325
Umsatz (%)	39,8	64,5	42,1	28,7	43,0

B_o: Anfangskonzentration an 2,5-Dimethylfuran
C : Endkonzentration an 2,5-Dimethylfuranaddukt
D_o: Anfangskonzentration an Furan
E : Endkonzentration an Furanaddukt

7.2. Fehlerrechnung [100-102]

Arithmetisches Mittel $\bar{l}$:

$$\bar{l} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} l_i$$

n: Zahl der Meßpunkte

l_i: Meßwert i

Standardabweichung s:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\Delta l_i)^2}{n - 1}}$$

$$\Delta l_i = l_i - \bar{l}$$

Mittlerer Fehler bei wenigen Meßpunkten f:

$$f = \frac{t}{\sqrt{n}} \; s$$

bei 99,7% statistischer Sicherheit:

n = 5 : t = 6,6

n = 10 : t = 4,1

Lineare Regression:

Geradengleichung: $y = m \cdot x + b$

Steigung m:

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

Achsenabschnitt b:

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x}$$

Korrelationskoeffizient r:

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}}$$

Wertebereich: $0 < |r| < 1$

Bedeutung: $r \sim 0$: Meßwerte nicht korrelierbar

$r \sim 1$: Meßwerte sehr gut korrelierbar

mit

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^{n} (x_i)^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^{n} x_i \right)^2$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^{n} (y_i)^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^{n} y_i \right)^2$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^{n} (x_i \cdot y_i) - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} y_i \right)$$

wobei

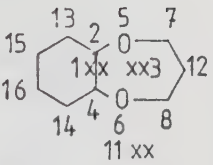
x_i, y_i : Wertepaare i

n : Zahl der Meßwerte

7.3. MNDO-Daten

2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin (C_2)

FINAL HEAT OF FORMATION: 31,483316 kcal/mol
ELECTRONIC ENERGY: -8654,223051 eV
CORE-CORE-REPULSION: 6778,493812 eV
GRADIENT NORM: 2,966275
IONISATION POTENTIAL: 8,969717 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 27



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,7214	0,0000	0,0000
2	C	-0,7214	0,0000	0,0000
3	O	1,5922	1,0701	-0,0283
4	O	-1,5922	1,0701	0,0283
5	C	1,1731	2,2891	0,4557
6	C	-1,1731	2,2831	-0,4557
7	H	1,8824	2,7916	1,1140
8	H	-1,8824	2,7916	-1,1140
9	C	0,0000	2,7036	0,0000
10	C	1,4026	-1,2524	-0,0049
11	C	-1,4026	-1,2524	0,0049
12	C	0,7026	-2,4642	-0,0049
13	C	-0,7026	-2,4642	0,0049
14	H	2,4946	-1,2759	-0,0095
15	H	-2,4946	-1,2759	0,0095
16	H	1,2501	-3,4073	-0,0112
17	H	-1,2501	-3,4073	0,0112

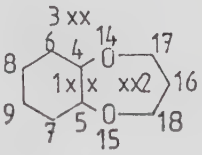
NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	0,0631	3,9369
2	C	0,0631	3,9369

3	O	-0,2313	6,2313
4	O	-0,2313	6,2313
5	C	0,2045	3,7955
6	C	0,2045	3,7955
7	H	0,1070	0,8930
8	H	0,1070	0,8930
9	C	-0,3609	4,3609
10	C	-0,0473	4,0473
11	C	-0,0473	4,0473
12	C	-0,0591	4,0591
13	C	-0,0591	4,0591
14	H	0,0772	0,9228
15	H	0,0772	0,9228
16	H	0,0663	0,9337
17	H	0,0663	0,9337

2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin (C_s)

FINAL HEAT OF FORMATION: 53,209617 kcal/mol
ELECTRONIC ENERGY: -8626,322428 eV
CORE-CORE-REPULSION: 6751,535312 eV
GRADIENT NORM: 2,120166
IONISATION POTENTIAL: 7,765191 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 27



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,0000	0,0000	-0,7185
2	C	0,0000	0,0000	0,7185
3	C	-1,1985	0,3352	-1,4047
4	C	-1,1985	0,3352	1,4047
5	C	-2,3679	0,6666	-0,7004
6	C	-2,3679	0,6666	0,7004
7	H	-1,2235	0,3431	-2,4962

8	H	-1,2235	0,3431	2,4962
9	H	-3,2732	0,9233	-1,2515
10	H	-3,2732	0,9233	1,2515
11	O	1,0428	-0,2686	-1,5731
12	O	1,0428	-0,2686	1,5791
13	C	2,5175	-1,1829	0,0000
14	C	2,1784	-0,9456	-1,2602
15	C	2,1784	-0,9456	1,2602
16	H	2,7434	-1,2060	-2,1659
17	H	2,7434	-1,2060	2,1659

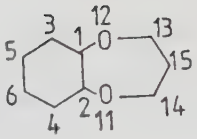
NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	0,0820	3,9180
2	C	0,0820	3,9180
3	C	-0,0461	4,0461
4	C	-0,0461	4,0461
5	C	-0,0563	4,0563
6	C	-0,0563	4,0563
7	H	0,0796	0,9204
8	H	0,0796	0,9204
9	H	0,0686	0,9314
10	H	0,0686	0,9314
11	O	-0,2685	6,2685
12	O	-0,2685	6,2685
13	C	-0,8786	4,8786
14	C	0,4892	3,5108
15	C	0,4892	3,5108
16	H	0,0906	0,9094
17	H	0,0906	0,9094

1,5-Dioxabenzo[b]cyclohept-2-in (C_1)

FINAL HEAT OF FORMATION: 65,375847 kcal/mol

ELECTRONIC ENERGY: -8657,461808 eV
CORE-CORE-REPULSION: 6783,202260 eV
GRADIENT NORM: 2,995559
IONISATION POTENTIAL: 9,191841 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 27



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,0000	0,0000	0,0000
2	C	1,4563	0,0000	0,0000
3	C	-0,6578	1,2607	0,0000
4	C	2,1494	1,2185	-0,2025
5	C	0,0578	2,4591	-0,1476
6	C	1,4542	2,4354	-0,2820
7	H	-1,7462	1,3069	0,0782
8	H	3,2388	1,2252	-0,2769
9	H	-0,4761	3,4099	-0,1672
10	H	2,0055	3,3634	-0,4371
11	O	2,3017	-1,1051	0,1792
12	O	-0,8592	-1,0679	-0,1213
13	C	-0,9207	-2,2097	0,7439
14	C	1,5619	-2,0908	0,6441
15	C	0,4831	-2,5481	0,9357
16	H	-1,4383	-1,9612	1,7032
17	H	-1,5176	-2,9870	0,2107

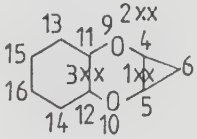
NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	0,0965	3,9035
2	C	0,0249	3,9751
3	C	-0,0547	4,0547
4	C	-0,0367	4,0367
5	C	-0,0519	4,0519
6	C	-0,0595	4,0595

7	H	0,0767	0,9233
8	H	0,0800	0,9200
9	H	0,0671	0,9329
10	H	0,0682	0,9318
11	O	-0,0784	6,0784
12	O	-0,3075	6,3075
13	C	0,3370	3,6630
14	C	0,0271	3,9729
15	C	-0,2484	4,2484
16	H	0,0164	0,9836
17	H	0,0432	0,9568

2,5-Dioxabenzo[c]bicyclo[4,1,0]hept-3-en (C_s)

FINAL HEAT OF FORMATION: 112,334539 kcal/mol
ELECTRONIC ENERGY: -8745,294081 eV
CORE-CORE REPULSION: 6873,070814 eV
GRADIENT NORM: 6,107855
IONISATION POTENTIAL: 9,277449 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 27



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,0000	0,0000	-0,7900
2	C	0,0000	0,0000	0,7900
3	C	0,7688	-1,0603	0,0002
4	H	-0,9926	0,0053	-1,2886
5	H	-0,9926	-0,0053	1,2886
6	O	0,6037	1,1494	-1,3318
7	O	0,6037	1,1494	1,3318
8	C	0,1106	2,2885	-0,7138
9	C	0,0083	2,2433	0,7226
10	C	-0,2873	3,4266	-1,4312
11	C	-0,4822	3,3360	1,4462

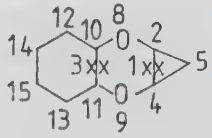
12	C	-0,7875	4,5207	-0,6880
13	C	-0,8870	4,4767	0,7096
14	H	-0,2066	3,4838	-2,5156
15	H	-0,5662	3,3248	2,5325
16	H	-1,1007	5,4198	-1,2227
17	H	-1,2769	5,3419	1,2438

NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	-0,1435	4,1435
2	C	-0,1510	4,1510
3	C	0,3524	3,6476
4	H	0,0848	0,9152
5	H	0,0835	0,9165
6	O	-0,2066	6,2066
7	O	-0,1940	6,1940
8	C	0,0487	3,9513
9	C	0,0141	3,9859
10	C	-0,0402	4,0402
11	C	-0,0257	4,0257
12	C	-0,0518	4,0518
13	C	-0,0640	4,0640
14	H	0,0824	0,9176
15	H	0,0811	0,9189
16	H	0,0649	0,9351
17	H	0,0649	0,9351

2,5-Dioxabenzo[c]bicyclo[4,1,0]hept-3-en (C_2)

FINAL HEAT OF FORMATION: 129,672280 kcal/mol
ELECTRONIC ENERGY: -8718,241939 eV
CORE-CORE REPULSION: 6846,770493 eV
IONISATION POTENTIAL: 9,111527 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 27



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,7833	0,0000	0,0000
2	C	-0,7833	0,0000	0,0000
3	C	0,0000	-1,3133	0,0000
4	H	1,3111	-0,0006	0,9889
5	H	-1,3111	-0,0006	-0,9889
6	O	1,2374	1,0117	-0,8260
7	O	-1,2374	1,0117	0,8260
8	C	0,6055	2,1798	-0,4046
9	C	-0,6055	2,1798	0,4046
10	C	1,1812	3,4073	-0,7922
11	C	-1,1812	3,4073	0,7922
12	C	0,5801	4,6168	-0,3937
13	C	-0,5801	4,6168	0,3937
14	H	2,0867	3,4313	-1,3998
15	H	-2,0867	3,4313	1,3998
16	H	1,0284	5,5623	-0,7016
17	H	-1,0284	5,5623	0,7016

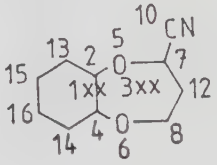
NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	-0,1623	4,1623
2	C	-0,1623	4,1623
3	C	0,3369	3,6631
4	H	0,0831	0,9169
5	H	0,0831	0,9169
6	O	-0,1680	6,1680
7	O	-0,1680	6,1680
8	C	0,0327	3,9673
9	C	0,0327	3,9673
10	C	-0,0399	4,0399
11	C	-0,0399	4,0399

12	C	-0,0588	4,0588
13	C	-0,0588	4,0588
14	H	0,0793	0,9207
15	H	0,0793	0,9207
16	H	0,0656	0,9344
17	H	0,0656	0,9344

2,3-Dehydro-1,5-benzodioxepin-2-carbonitril (C_1)

FINAL HEAT OF FORMATION: 65,501894 kcal/mol
ELECTRONIC ENERGY: -10585,063230 eV
CORE-CORE REPULSION: 3339,582535 eV
GRADIENT NORM: 8,240096
IONISATION POTENTIAL: 9,293338 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 31



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,7216	0,0000	0,0000
2	C	-0,7216	0,0000	0,0000
3	O	1,5928	1,0724	-0,0265
4	O	-1,5941	1,0702	0,0281
5	C	1,1743	2,2877	0,4592
6	C	-1,1739	2,2919	-0,4602
7	H	1,8794	2,7946	1,1194
8	C	-1,0826	0,9552	-1,3360
9	C	0,0025	2,7019	-0,0017
10	C	1,4028	-1,2506	-0,0009
11	C	-1,4035	-1,2513	0,0011
12	C	0,7025	-2,4636	0,0016
13	C	-0,7036	-2,4638	0,0068
14	H	2,4949	-1,2753	-0,0049
15	H	-2,4956	-1,2756	-0,0005
16	H	1,2515	-3,4059	0,0002
17	H	-1,2526	-3,4060	0,0119

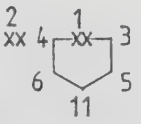
18	N	-2,8111	3,5111	-2,0493

NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	0,0525	3,9425
2	C	0,0608	3,9392
3	O	-0,2248	6,2248
4	O	-0,2151	6,2151
5	C	0,2173	3,7827
6	C	0,2678	3,7322
7	H	0,1148	0,8852
8	C	-0,0424	4,0424
9	C	-0,0421	4,0421
10	C	-0,0430	4,0430
11	C	-0,0421	4,0421
12	C	-0,0553	4,0553
13	C	-0,0544	4,0544
14	H	0,0795	0,9205
15	H	0,0813	0,9187
16	H	0,0693	0,9307
17	H	0,0698	0,9302
18	N	-o,o436	5,0436

Cyclopentadien (C_{2v}) [95]

FINAL HEAT OF FORMATION: 32,085432 kcal/mol
ELECTRONIC ENERGY: -2600,372059 eV
CORE-CORE REPULSION: 1877,215096 eV
GRADIENT NORM: 0,863682
IONISATION POTENTIAL: 9,043000 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 13



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,0000	0,7391	0,0000
2	C	0,0000	-0,7391	0,0000
3	C	-0,0000	1,1831	-1,2872
4	C	-0,0000	-1,1831	-1,2872
5	H	0,0000	1,3311	0,9058
6	H	0,0000	-1,3311	0,9058
7	H	-0,0000	2,2057	-1,6390
8	H	-0,0000	-2,2057	-1,6390
9	C	0,0000	0,0000	-2,2427
10	H	0,8945	0,0000	-2,8997
11	H	-0,8945	0,0000	-2,8997

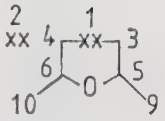
NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	-0,0717	4,0717
2	C	-0,0717	4,0717
3	C	-0,1181	4,1181
4	C	-0,1181	4,1181
5	H	0,0722	0,9278
6	H	0,0722	0,9278
7	H	0,0726	0,9274
8	H	0,0726	0,9274
9	C	0,0309	3,9691
10	H	0,0296	0,9704
11	H	0,0296	0,9704

2,5-Dimethylfuran (C_{2v})

FINAL HEAT OF FORMATION: -29,733310 kcal/mol

ELECTRONIC ENERGY: -4822,736698 eV
CORE-CORE REPULSION: 3620,205766 eV
GRADIENT NORM: 1,310803
IONISATION POTENTIAL: 8,9169 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 19



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,0000	0,7187	0,0000
2	C	0,0000	-0,7187	0,0000
3	C	0,0001	1,1105	-1,3408
4	C	0,0001	-1,1105	-1,3408
5	H	0,0000	1,3582	0,8692
6	H	0,0000	-1,3582	0,8692
7	C	0,0001	2,4532	-1,9842
8	C	0,0001	-2,4532	-1,9842
9	H	0,8963	3,0337	-1,6674
10	H	0,8963	-3,0337	-1,6674
11	H	-0,8996	3,0313	-1,6726
12	H	-0,8996	-3,0313	-1,6726
13	H	0,0035	2,4116	-3,0916
14	H	0,0035	-4,4116	-3,0916
15	O	0,0000	0,0000	-2,1415

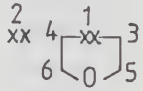
NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	-0,1142	4,1142
2	C	-0,1142	4,1142
3	C	-0,0445	4,0445
4	C	-0,0445	4,0445
5	H	0,0895	0,9105
6	H	0,0895	0,9105
7	C	0,1034	3,8966

8	C	0,1034	3,8966
9	H	0,0037	0,9963
10	H	0,0037	0,9963
11	H	0,0037	0,9963
12	H	0,0037	0,9963
13	H	0,0131	0,9869
14	H	0,0131	0,9869
15	O	-0,1096	6,1096

Furan (C_{2v}) [95]

FINAL HEAT OF FORMATION: -8,607362 kcal/mol
ELECTRONIC ENERGY: -2807,604286 eV
CORE-CORE REPULSION: 1918,473702 eV
GRADIENT NORM: 0,958093
IONISATION POTENTIAL: 9,137901 eV
NO. OF FILLED LEVELS: 13



CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0,0000	0,7216	0,0000
2	C	0,0000	-0,7216	0,0000
3	C	-0,0001	1,1031	-1,3369
4	C	-0,0001	-1,1031	-1,3369
5	H	-0,0000	1,3651	0,8656
6	H	-0,0000	-1,3651	0,8656
7	H	0,0003	2,0717	-1,8224
8	H	0,0003	-2,0717	-1,8224
9	O	0,0000	0,0000	-2,1444

NET ATOMIC CHARGES

NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	-0,1322	4,1322

2	C	-0,1322	4,1322
3	C	-0,0128	4,0128
4	C	-0,0128	4,0128
5	H	0,0905	0,9095
6	H	0,0905	0,9095
7	H	0,1175	0,8825
8	H	0,1175	0,8825
9	O	-0,1262	6,1262

8. LITERATURVERZEICHNIS

1) H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965).

2) H. Hofmann, H. Westernacher und H.-J. Haberstroh, Chem. Ber. 102, 2595 (1969).

3) H. Hofmann und H.-J. Haberstroh, Liebigs Ann. Chem. 1973, 2032.

4) H. Hofmann und P. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1301.

5) P. Hofmann, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1973.

6) H. Hofmann und P. Hofmann, Chem, Ber. 106, 3571, (1973).

7) G. Buono, Synthesis 1981, 872.

8) G. Löw, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1983.

9) M. Bertrand und J. Le Gras, Compt. Rand. 259, 404 (1964).

10) vgl.: P. E. Eaton und C. E. Stubbs, J. Am. Chem. Soc. 89, 5723 (1967).

11) C. S. Rooney, R. S. Stuart, B. K. Wasson und H. W. R. Williams, Can. J. Chem. 53, 2279 (1975).

12) A. W. Acker, P. A. Claret und D. F. Hayman, J. Chem. Soc. (B) 1971, 1231.

13) W. Schroth und B. Werner, Z. Chem. 10, 382 (1970).

14) H. Hofmann, G. Löw und A. Haag, Z. Naturforsch. 40b, 1575 (1985).

15) A. T. Bottini, L. L. Hilton und J. Plott, Tetrahedron 31 1997 (1975).

16) G. Wittig und P. Fritze, Liebigs Ann. Chem. 711, 82 (1968).

17) W. R. Moore und W. R. Moser, J. Am. Chem. Soc. 92, 5469 (1970).

18) J. P. Visser und J. E. Ramakers, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 178.

19) C. Wentrup, G. Gross, A. Maquestiau und R. Flammang, Angew. Chem. 95, 551 (1983).

20) A. Runge und W. Sander, Tetrahedron Lett. 1986, 5835.

21) W. R. Moore und R. C. Bertelson, J. Org. Chem. 27, 4182 (1962).

22) P. D. Gardner und M. Narayana, J. Org. Chem. 26, 3518 (1961).

23) ein kinetisch stabilisiertes 1-tert-Butyl-1,2-cyclooctadien wurde kürzlich synthetisiert:
J. D. Price und R. P. Johnson, Tetrahedron Lett. 1986, 4679.

24) vgl.: R. P. Johnson, Molecular Structure and Energetics, Vol. 3, S. 105 ff., VCH-Verlag, Weinheim 1986.

25) W. v. E. Doering und P. M. La Flamme, Tetrahedron 2, 75 (1958).

26) W. R. Moore und H. R. Ward, J. Org. Chem. 25, 2073 (1960).

27) L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. 1961, 167.

28) W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merrit, J. Am. Chem. Soc. 83, 2019 (1961).

29) W. R. Moore und H. R. Ward, J. Org. Chem. 27, 4179 (1962).

30) E. T. Marquis und P. D. Gardner, Tetrahedron Lett. 1966, 2793.

31) G. Wittig, H. L. Dorsch und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 55 (1968).

32) W. J. Ball und S. R. Landor, J. Chem. Soc. (London), 1962, 2298.

33) G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 76 (1968).

34) W. R. Moore und H. R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 85, 86 (1963).

35) A. T. Bottini, K. A. Frost II, B. R. Anderson und V. Dev, Tetrahedron 29, 1975 (1973).

36) A. T. Bottini und L. L. Hilton, Tetrahedron 31, 2003 (1975).

37) R. Huisgen, W. Mack und L. Möbius, Tetrahedron 16, 29 (1960).

38) U. Szeimies-Seebach, A. Schöffer, R. Römer und G. Szeimies, Chem. Ber. 114, 1767 (1981).

39) O. L. Chapman und J. P. Le Roux, J. Am. Chem. Soc. 100, 282 (1978).

40) J. R. Dunkin und P. C. Thomson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 499.

41) J. Firl, K. Schink und W. Kosbahn, Chemistry Lett. 1981, 527.

42) G. Eglington, I. A. Hardy, R. A. Raphael und G. A. Sim, J. Chem. Soc. 1964, 1154.

43) E. Lee-Ruff, M. Maleki, P. Douperrouzel, M. H. Lim und A. C. Hopkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 346.

44) N. Muisse und J. Chuche, J. Am. Chem. Soc. 99, 1272 (1977).

45) N. Muisse und J. Chuche, Tetrahedron 33, 2399 (1977).

46) F. Bourelle-Wargnier, M. Vincent und J. Chuche, Tetrahedron Lett. 1978, 283.

47) O. L. Chapman, R. S. Sheridan und J.-P. Le Roux, J. Am. Chem. Soc. 100, 6245 (1978).

48) O. L. Chapman, R. S. Sheridan und J.-P. Le Roux, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 334 (1979).

49) A. F. Cuthbertson, C. Glidewell und D. Lloyd, J. Chem. Research (S) 1982, 80.

50) A. F. Cuthbertson, C. Glidewell und D. M. G. Lloyd, J. Chem. Research (S) 1983, 48.

51) Zur Diskussion der MNDO Ergebnisse siehe Kapitel 4.

52) G. Guillaumet, G. Coudert und B. Loubinoux, Angew. Chem. 95, 50 (1983).

53) G. Coudert, G. Guillaumet und B. Loubinoux, Tetrahedron Lett. 1978, 1059.

54) Ch. Moureu, Bull. Soc. Chim. France 19, 507 (1898).

55) L. Gattermann, Liebigs Ann. Chem. 357, 373 (1907).

56) P. M. Heertjes, E. A. M. F. Dahmen und T.G. Wierda, Rec. Trav. Chim. 60, 569 (1941).

57) A. R. Katritzky, M. J. Sewell und R. D. Topsom, Tetrahedron 22, 931 (1966).

58) E. V. Dehmlow und S. S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

59) C. M. Starks und C. Liotta, Phase Transfer Catalysis, Academic Press, New York 1978.

60) M. Christl und C. Herzog, Tetrahedron Lett. 1987, 187.

61) vgl.: Organikum, 15. Aufl., VEB-Verlag, Berlin 1977.

62) J. V. Supniewski und P. L. Salzberg, Org. Synth. Coll. Vol. 1, 46 (1941).

63) H. Hofmann, H.-J. Haberstroh, B. Appler, B. Meyer und H. Herterich, Chem. Ber. 108, 3596 (1975).

64) I. Murata und K. Nakasuji, Top. Curr. Chem. 97, 35 (1981).

65) vgl.: B. Büttner, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.

66) M. Christl, C. Herzog, D. Brückner und R. Lang, Chem. Ber. 119, 141 (1986).

67) S. W. Wunderly und W. P. Weber, J. Org. Chem. 43, 2277 (1978).

68) J. P. Guesnard, Tetrahedron 34, 2089 (1978).

69) K. Krohn, H. H. Ostermeyer und K. Tolkiehn, Chem. Ber. 112, 2640 (1979).

70) H.-O. Kalinowski, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.

71) E. E, Waali, J. M. Lewis, D. E. Lee, E. W. Allen III und A. K. Chappell, J. Org. Chem. 42, 3460 (1977).

72) vgl. MNDO Berechnungen: Kapitel 3.4.2.

73) H. Beyer und W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 20. Aufl., S. 671, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1984.

74) H. G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain und J. P. Declercq, Chem. Ber. 116, 2285 (1983).

75) L. F. Hatch und K. E. Harwell, J. Am. Soc. 75, 6002 (1953).

76) R. W. Rosenthal und L. H. Schwartzman, J. Org. Chem. 24, 836 (1959).

77) A. Roedig und H. J. Becker, Chem. Ber. 89, 1726 (1956).

78) A. Roedig und R. Kloss, Liebigs Ann. Chem. 612, 1 (1958).

79) A. T. Bottini, F. P. Corson, R. Fitzgerald und K. A. Frost II, Tetrahedron 28, 4883 (1972).

80) P. Caubere und J. J. Brunet, Tetrahedron 27, 3515 (1971).

81) M. Uyegaki, S. Ito, Y. Sugihara und I. Murata, Tetrahedron Lett. 1976, 4473.

82) R. Huisgen, Angew. Chem. 82, 783 (1970).

83) R. Huisgen in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 3. Bd., S. 99, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

84) R. W. Hoffmann, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1976.

85) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).

86) H. F. Schuster und G. M. Coppola, Allenes in Organic Synthesis, S. 38, J. Wiley Verlag, New York 1984.

87) vgl.: M. R. Peterson und I. G. Csizmadia, J. Molecular Structure (Theochem) 123, 399 (1985).

88) M. W. Schmidt, R. O. Angus Jr. und R. P. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 104, 6838 (1982).

89) Im Grundzustand ist dieses Allen chiral. Vgl.: M. Balci und W. M. Jones, J. Chem. Soc. 102, 7607 (1980).

90) R. Seeger, R. Krishnan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 99, 7103 (1977).

91) A. Krebs und J. Wilke, Top. Curr. Chem. 109, 217 (1983).

92) G. Wittig und A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961).

93) G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 65 (1968).

94) H. Meier, E. Stavridon und C. Storek, Angew. Chem. 98, 838 (1986).

95) vgl.: M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4907 (1977).

96) vgl.: T. Clark, A Handbook of Computational Chemistry, S. 140 ff., J. Wiley Verlag, New York 1985.

97) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer Verlag, Berlin 1976.

98) D. H. Williams und I. Fleming, Strukturaufklärung in der organischen Chemie, 5. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1985.

99) H. Günther, NMR-Spekroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

100) J. Topping, Fehlerrechnung, Physik Verlag, Weinheim 1975.

101) I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, 20. Aufl., S. 74 und 719, Verlag Harri Deutsch, Thun 1981.

102) vgl.: H. Hoinkes und W. Klinger, Physikalisches Praktikum Kurs B und C, Universität Erlangen - Nürnberg 1978.

103) M. Schreck und M. Christl, Angew. Chem. 99, 720 (1987).

104) R. W. Saalfrank und W. Rost, Angew. Chem. 95, 328 (1983).

105) R. W. Saalfrank und W. Rost, Angew. Chem. 97, 870 (1985).

106) E. E. Waali, J. Am. Chem. Soc. 103, 3604 (1981).

LEBENSLAUF

Bernd Büttner

Geboren:	22. Januar 1959 in Nürnberg
Eltern:	Hermann und Erna Büttner, geb. Seubert
Grundschule:	09/65 - 07/69 in Nürnberg
Gymnasium:	09/69 - 06/77 Martin-Behaim-Gymnasium in Nürnberg
Wehrdienst:	07/77 - 09/78
Studienbeginn:	10/78 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Fachrichtung: Chemie/Diplom
Vorprüfung:	05/81
Hauptprüfung;	02/84
Diplomarbeit:	03/84 - 01/85 bei Prof. Dr. H. Hofmann
Dissertation:	seit 02/85

DRUCK UND BINDUNG

THERESIENSTR: 3, 8500 FÜRTH, TEL: 0911/748070